MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABRAHAMCZIK-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • E. DITTLER-WIEN • R. DWORZAK-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. v. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • L. HACKSPILL-PARIS • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLETT-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMA-ROWSKY-ODESSA • E. KROUPA-WIEN • S. KÜHNEL-HAGEN-KOPENHAGEN • H. LEITMEIER-WIEN • K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • C. MAHR-MARBURG a/LAHN • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. v. MIKÓ-DEBRECEN • A. v. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • G. F. SMITH-URBANA • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. v. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • R. UZEL-PRAG • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · H. EPPINGER-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · F. HECHT-WIEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT UND DES MICROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND III, ZWEITES HEFT

MIT 2 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 30. APRIL 1938)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1938

Mikrochim. Acta

Die

Mikrochimica Acta

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten außer einem Unkostenersatz für ihre Arbeit 75 Sonderdrucke ihrer Arbeit unentgeltlich.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der IV. Umschlagseite gedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

III. Band — Inhaltsverzeichnis — 2. Heft

Seite

Pročke, O., und R. Uzel. Ein neuer empfindlicher Lithiumnachweis ... 105

Tauber, H. A Colorimetric Method for the Estimation of Vitamin B_1 .. 108

Steinitz, K. Die Verwendung von Persulfat bei der Stickstoffbestimmung ohne Destillation 110

Lang, R. Ein Versuch zur Demonstration des Einflusses der Acidität auf Zwischenstoffreaktionen, die bei der Chromsäurereduktion eintreten 113

Lang, R. Mikrochemische Nachweise mittels Redoxwirkung durch Chromsäure plus einem Reduzens 116

Schwarz, F. Kalknachweis im Magnesit 126

Hecht, F. Ein Universalapparat für mikroanalytische Zwecke 129

Frehden, O., und K. Fürst. Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (IV) 133

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe III. Umschlagseite

Aus dem Institut für analytische Chemie der Karls-Universität, Prag,
Vorstand: Prof. Dr. *O. Tomíček.*

Ein neuer empfindlicher Lithiumnachweis.

Von

O. Pročke und R. Uzel.

(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Perjodate bilden mit Eisen(III)-salzlösungen sowie mit den Lösungen der meisten drei- und vierwertigen Metalle Niederschläge, die durch Zusatz von überschüssiger, mit Kalilauge versetzter Perjodatlösung wieder gelöst werden.

Die alkalische Eisen(III)-perjodatlösung ist ein selektives Reagens auf Lithium, das von allen Alkalimetallen unter gewissen Bedingungen allein einen gelblichweißen, sehr schwer löslichen Niederschlag mit dem Reagens gibt. Die Zusammensetzung des Niederschlages hängt von den Reaktionsbedingungen ab; wird überschüssiges Fällungsmittel verwendet, dann ist das Komponentenverhältnis 1 Lithium: 2 Eisen: 2 Perjodsäure.[1]

Ausführung des Nachweises bei reinen Lithiumsalzlösungen: Zu einem Tropfen der neutralen Probelösung wird in einer Mikroeprouvette ein Tropfen des Reagens zugesetzt. Größere Lithiummengen (von 5 γ aufwärts) rufen sofort einen Niederschlag hervor. Bei kleineren Mengen wird die Eprouvette auf 1 bis 2 Minuten in siedendes Wasser gebracht. Ist Lithium zugegen, so erscheint im Laufe des Erwärmens eine gelblichweiße Fällung bzw. Trübung, die besonders gut bei Vergleich mit einem gleichzeitig angestellten Blindversuch wahrnehmbar ist.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Lithium.
Grenzkonzentration: 1 : 200000.

Reagens: 2 g Kaliumperjodat werden in 10 ccm 2 n-Kaliumhydroxydlösung (frisch bereitet) gelöst, mit Wasser auf etwa 50 ccm verdünnt, mit 3 ccm 10%iger Eisen(III)-chloridlösung ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) versetzt und mit 2 n-Kalilauge auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösung ist haltbar.

Die oben erwähnte Reaktion ermöglicht einen Lithiumnachweis neben Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen. Ammoniumsalze, die durch ihre

[1] Über die Darstellung derartiger Verbindungen sowie über die Verwendung dieser Reaktionen für quantitative Bestimmungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Anwesenheit die Alkalität der Lösung stark herabdrücken, wirken störend und müssen vorher durch Abglühen oder Wegkochen mit Kalilauge entfernt werden.

Ganz eigenartig verhalten sich die Natriumsalze. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sogar eine gesättigte Kochsalzlösung durch das Reagens nicht gefällt. Erwärmt man dagegen eine Natriumsalzlösung, die mit dem gleichen Volumen Reagens versetzt wurde, in siedendem Wasser, so werden größere Mengen (von etwa 20 γ Natrium aufwärts) ebenfalls gefällt. Sind neben Natrium sehr kleine Mengen von Lithium zugegen, so entsteht diese Fällung schon bei viel niedrigerer Temperatur, bei 45 bis 50° in wenigen Sekunden, während eine auch sehr konzentrierte, mit Reagens versetzte Natriumsalzlösung (10% Natriumhydroxyd-, gesättigte Natriumchlorid-, -sulfat- oder -nitratlösung), die frei von Lithium ist, ganz klar bleibt. Offenbar handelt es sich da um eine Mitfällung des Natriumsalzes mit dem Lithiumsalz. So wie in der Tüpfelanalyse eine ganze Reihe von Mitfällungen zu sehr empfindlichen Nachweisen verwendet wird,[1] kann man diesen Umstand auch zu einem Lithiumnachweis verwerten, der noch empfindlicher ist als die vorher erwähnte Reaktion und auch neben beliebigen Mengen von anderen Alkalimetallsalzen sehr kleine Lithiummengen nachzuweisen ermöglicht.

Ausführung: Zu einem Tropfen der Probelösung werden in einer Mikroeprouvette ein Tropfen gesättigte Natriumchloridlösung und zwei Tropfen des oben erwähnten Reagens zugesetzt. Gleichzeitig setzt man den Blindversuch mit einem Tropfen Wasser, einem Tropfen gesättigter Natriumchloridlösung und zwei Tropfen Reagens an. Die beiden Mikroeprouvetten werden in Wasser von 45 bis 50° gebracht und 15 bis 20 Sekunden darin geschwenkt. Ist Lithium zugegen, so erscheint in der Probelösung eine deutliche gelblichweiße Trübung, während in der Blindprobe die Lösung sowohl während des Erhitzens als auch nach dem Herausnehmen aus dem Wasserbade längere Zeit vollkommen klar bleibt.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Lithium.
Grenzkonzentration: 1 : 500000.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion wird durch Salze anderer Alkalimetalle kaum beeinflußt. Im Gegenteil, wenn Natriumsalze in der Probelösung schon in hinreichender Menge zugegen sind, wird die Empfindlichkeit der Reaktion noch gesteigert, da die Verdünnung der Probelösung durch den Zusatz von Natriumchloridlösung entfällt. So kann man in einem Tropfen gesättigter Natriumchloridlösung noch die Hälfte der oben erwähnten Lithiummenge (0,05 γ, Grenzkonzentration 1 : 1000000) sehr gut nachweisen, wenn man einen Tropfen Reagens zusetzt und erwärmt. Das Verhältnis der beiden Metalle ist dabei Li : Na = 1 : 100000.

[1] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 63.

Durch das eben beschriebene Verfahren (unter Zusatz von Natriumchloridlösung) gelingt es, 0,2 γ Lithium in einem Tropfen gesättigter Kaliumchloridlösung nachzuweisen; das Mengenverhältnis ist dabei Li : K = 1 : 30000.

0,35 γ Li- mit 0,025 g Rubidium- oder Cäsiumchlorid in einem Tropfen Wasser geben mit einem Tropfen gesättigter Natriumchloridlösung und zwei Tropfen Reagens nach dem Erwärmen eine sehr deutliche Trübung, während der Blindversuch (mit RbCl oder CsCl allein) ganz klare Lösungen ergibt. Dies entspricht einem Verhältnis Li : Rb = 1 : 50000, bzw. Li : Cs = 1 : 60000.

Zweiwertige Metalle müssen vorher entfernt werden, da sie mit dem Perjodat schwerlösliche Niederschläge bilden. Zu diesem Zwecke hat sich das o-Oxychinolin (Oxin) gut bewährt, besonders wenn Lithium neben Magnesium nachzuweisen ist. *R. Berg*[1] hat festgestellt, daß das mit Oxin abgeschiedene Magnesium schon bei einmaliger Fällung praktisch lithiumfrei ist. Auch Calciumsalze können durch alkalische Oxinlösung soweit beseitigt werden, daß sie den Lithiumnachweis nicht mehr stören.

Zu einem Tropfen einer Lösung, die neben 6% Calciumchlorid und 5% Magnesiumchlorid 2 γ Lithium in einem Tropfen enthielt, wurden in der Wärme 8 Tropfen einer 5%igen Oxinlösung in 2 n-Kalilauge zugesetzt, dann wurde zentrifugiert, ein Tropfen klarer Flüssigkeit mit einem Tropfen gesättigter Natriumchloridlösung und zwei Tropfen Eisenperjodatreagens versetzt und erwärmt; gleichzeitig wurde ein Blindversuch mit Calcium- und Magnesiumchloridlösung (ohne Lithium) angestellt. Die Lithiumreaktion war auch in diesem Falle sehr deutlich. Das Mengenverhältnis Li : Mg : Ca betrug dabei 1 : 300 : 500.

Zusammenfassung.

Es wird eine selektive Reaktion auf Lithium beschrieben, die auf der Schwerlöslichkeit einer Verbindung des Lithiums mit Eisen(III)-perjodatsäure beruht. Die Reaktion ermöglicht einen sicheren Nachweis von einigen Zehnteln Gamma Lithium in einem Tropfen einer an anderen Alkalisalzen gesättigten Lösung.

Summary.

A selective reaction for lithium is described, which is based on the low solubility of a lithium compound of iron(III)-periodic acid. The reaction allows to detect reliably some tenths of a gamma of lithium, in a single drop of a solution saturated whith other alkali salts.

Résumé.

Les auteurs décrivent une réaction, sélective pour le lithium, basée sur le fait, que les combinaisons du lithium avec l'acide ferri-periodique ne sont que difficilement solubles. Cette réaction se prête très bien à la recherche de quantités minimes (quelques dixièmes de gamma) de lithium dans une goutte de solution, saturée d'autres sels alcalins.

[1] *R. Berg*: Das Oxychinolin. Band 34 der Sammlung: Die chemische Analyse. Stuttgart 1935, S. 33.

Research Laboratories of the McLeod Infirmary, Florence, S. C. (U. S. A.).

A Colorimetric Method for the Estimation of Vitamin B_1.

By

H. Tauber.

(Eingegangen am 16. Dezember 1937.)

The principle of the method to be described is the oxidation of vitamin B_1 to thiochrome by an alkaline potassium ferricyanide solution and the conversion of the ferrocyanide which is formed during the reaction, to Prussian blue. The color is then measured colorimetrically.

Determination.

Place in a tube 1 cc. of vitamin B_1 solution (containing about 0,06 to 0,8 gm. of the vitamin). Transfer to two separate tubes 1 cc. of each of two standards (see Table I). A fourth tube without vitamin B_1 may be run as a control. Add 0,5 cc. of the ferricyanide solution to each of the three (or four) tubes. Mix. Add 1 cc. of the sodium hydroxide-cyanide solution to each tube and mix. Insert rubber stoppers in the tubes and shake solutions for 1 minute at room temperature. Add 1,5 cc. of the dilute sulphuric acid and after mixing add 5 cc. of the ferric gum solution. Mix. Let stand for 5 minutes. Dilute the solutions containing small amounts of the vitamin to 10 cc. with distilled water and those containing above 0,08 mg. to 20 cc. Compare in a colorimeter.

Table I. Analysis of Vitamin B_1 by Colorimetric Method.

Vitamin B_1 in mg.	Vitamin B_1 as obtained by new method in mg.	Remarks
0,06	0,060	Standard 1 (0,06 mg.)
0,08	0,075	„ 1 (0,06 „)
0,10	0,085	„ 1 (0,06 „)
0,20	0,220	„ 2 (0,40 „)
0,40	0,400	„ 2 (0,40 „)
0,60	0,630	„ 2 (0,40 „)
0,80	0,730	„ 2 (0,40 „)

In Table I results of determinations of synthetic vitamin $B_1 \cdot HCl$ (Merck, crystalline) solutions are incorporated. The figures as obtained by the new method are fairly accurate and only a few minutes are required for an estimation. The method, however, has its limitations when applied

to certain biological material, owing to the interference of various reducing substances such as glutathione, cysteine, uric acid and ascorbic acid. The vitamin is not oxidized by $KMnO_4$, and it is readily adsorbed by silicates (*Lloyd*'s reagent, kaolin) from acid solution. Thus by the application of individual procedures the present method will prove very helpful.

Solutions.

1. *Potassium Ferricyanide Solution.* An aqueous solution of 1 per cent C. P. potassium ferricyanide.

2. *Sodium Hydroxide-Cyanide Solution.* 30 gm. of C. P. sodium hydroxide and 0,3 gm. of C. P. KCN are dissolved in 80 cc. of distilled water and after cooling diluted to 100 cc. This solution keeps only for one day.

3. *Dilute Sulphuric Acid.* 20 gm. of C. P. H_2SO_4 are added to 70 cc. of distilled water and after cooling diluted to 100 cc.

4. *Ferric Gum Ghatti Solution (Folin and Malmros).* Fill a liter graduate with distilled water. Suspend in it, on 4 layers of cheese cloth, below the surface 20 gm. of gum ghatti. After 24 hours remove the cheese cloth and filter. Add to the gum solution 5 gm. of anhydrous ferric sulphate in 75 cc. of 85 per cent phosphoric acid plus 100 cc. of water. Add to the mixture in small portions about 8 cc. of 1 per cent $KMnO_4$ solution to oxidize reducing substances in the gum and possible traces of ferrous iron in the $Fe_2(SO_4)_3$.

5. *Yellow Light Filter.* See the original paper by *O. Folin* and *H. Malmros*.[1] For the plunger type of colorimeter a yellow glass light filter[2] may be more conveniently used instead of the stained filter paper; in this case the glass filter should be placed above the ocular. The yellow light filter absorbs the excess of yellow color due to ferricyanide.

Summary.

A colorimetric method for the estimation of vitamin B_1 has been described.

Zusammenfassung.

Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Vitamin B_1 wird beschrieben. Das Vitamin wird durch alkalische Ferricyanidlösung zu Thiochrom oxydiert und das gebildete Ferrocyanid in Berlinerblau überführt. Die blaue Lösung wird dann mit einer Standard-Vitaminlösung kolorimetrisch verglichen.

Résumé.

L'auteur décrit une méthode colorimétrique pour le dosage de la vitamine B_1. La vitamine, oxydée à l'aide d'une solution alcaline de cyanure ferrique, se change en thiochrome et le cyanure ferreux qui se forme, en bleu de Berlin. Ensuite on compare colorimétriquement la solution bleue avec une solution de vitamine standardisée.

[1] *O. Folin* and *H. Malmros*: Journ. biol. Chemistry **83**, 115 (1929).

[2] *H. Tauber*: Journ. Lab. clin. Med. **15**, 166 (1930).

Aus der II. Medizinischen Universitätsklinik, Istanbul,
Vorstand: Prof. Dr. *E. Frank*.

Die Verwendung von Persulfat bei der Stickstoffbestimmung ohne Destillation.

Von

K. Steinitz.

(Eingegangen am 27. Dezember 1937.)

Die Stickstoffbestimmungsmethode nach *F. Rappaport*[1] beruht auf der direkten Titration des bei der Veraschung gebildeten Ammoniaks durch ein bromometrisches Verfahren. Gegenüber den Destillationsverfahren weist diese Methode vier Vorteile auf:

1. Durch den Fortfall der Destillation wird eine wesentliche Zeitersparnis erreicht.

2. Die Bestimmung ist in einem einzigen Kjeldahl-Kolben ausführbar und die Überführung in ein anderes Gefäß nicht notwendig.

3. Die Methode ist für Serienuntersuchungen sehr geeignet.

4. Man kann mit kleineren Mengen arbeiten, da bei der Titration ein Äquivalent Stickstoff drei Äquivalenten Thiosulfat entspricht.

Die Substanzen, die üblicherweise zur Beschleunigung der Veraschung von biologischem Material dienen, stören die bromometrische Titration dieses Verfahrens. *Rappaport* schlug daher zur Überwindung dieser Schwierigkeit Phosphormolybdänsäure oder Titansäure als Katalysatoren vor, welche beiden Substanzen nach der Veraschung durch Komplexbildung mit Natriumfluorid vollständig entfernt werden können. Leider dauert die Veraschung mit diesen Substanzen erheblich länger als das bewährte Veraschungsverfahren mit Zusatz von Persulfat, das *S. Y. Wong*[2] und *D. D. van Slyke*[3] angegeben haben. Mit Phosphormolybdänsäure oder mit Titansäure dauert die Veraschung vom Beginn des Auftretens weißer Dämpfe bis zur vollständigen Entfärbung 20 bis 30 Minuten; bei dieser langen Veraschungszeit wird der Kolben stets von der Phosphorsäure angegriffen.

Es wurde nun versucht, den Verbrennungsvorgang durch Persulfat zu beschleunigen. Da schon die kleinsten Spuren von Persulfat die nachfolgende bromometrische Titration erheblich stören, mußte ein Indikator gefunden werden, der die völlige Zerstörung des Persulfats während der

[1] *F. Rappaport*: Klin. Wchschr. **1933**, S. 1184; Mikrochemie des Blutes, Wien, 1935, S. 86; Klin. Wchschr. **1937**, S. 1190.

[2] *S. Y. Wong*: Journ. biol. Chemistry **55**, 427 und 431 (1923).

[3] *D. D. van Slyke*: Journ. biol. Chemistry **71**, 235 (1927). — *J. P. Peters* und *D. D. van Slyke*: Quantitative Clinical Chemistry **2**, 354 (1932).

Veraschung anzeigt. Nach mehreren Vorproben erwies sich eigenartigerweise, daß die von *Rappaport* selbst angegebene titanhaltige Veraschungsmischung am besten geeignet ist, die kleinsten Spuren von Persulfat, die noch nach der Veraschung erhalten geblieben sind, anzuzeigen: Persulfat bildet, ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd, die gelbe Pertitansäure. Das Persulfat ist völlig zersetzt, wenn nach Zufügen von etwas Wasser, mit dem die Kolbenwand gespült wird, keine Spur einer Gelbfärbung mehr auftritt. Die Titansäure dient hier also nur als Indikator für das Peroxyd und nicht als Katalysator. *F. Haber* und *S. Grinberg*[1] und *F. Richarz* und *C. Lonnes*[2] fanden, daß 0,25 mg bzw. 0,20 mg H_2O_2 pro Liter in einer Schichtdicke von 20 cm noch eine wahrnehmbare Gelbfärbung hervorrufen. Unter den Bedingungen im Kjeldahl-Kolben ergab sich, daß in 2 ccm Veraschungslösung 0,3 mg Persulfat erst eine deutliche Färbung verursachen. Diese erheblich geringere Empfindlichkeit ist wohl durch die optischen Bedingungen ausreichend zu erklären. Um absolut sicher zu sein, daß auch geringere Mengen von Persulfat als 0,3 mg zerstört worden sind, ist es erforderlich, noch einmal bis zum Erscheinen von Schwefelsäuredämpfen zu erhitzen, auch wenn nach der Zugabe von Wasser keine Gelbfärbung mehr aufgetreten ist. Leerwerte und Eiweißbestimmungen mit und ohne Persulfat ergaben die gleichen Resultate, womit die vollständige Zersetzung des Peroxyds bewiesen ist.

Ausführung: Es wird die von *Rappaport*[3] angegebene titanhaltige Veraschungslösung verwendet, mit dem Unterschiede, daß anstatt 1 g Titanhydroxyd nur 0,1 g zur Bereitung von 100 ccm Lösung gebraucht werden. Das Material, das 0,02 bis 0,35 mg N enthält, wird mit 2 ccm Veraschungslösung und unter Zugabe von 2 Glasperlen im 50 ccm-Kjeldahl-Kolben so weit heruntergekocht, bis die bräunliche Farbe erscheint, aber noch keine Schwefelsäuredämpfe aufsteigen. In diesem Augenblick ist gerade noch genug Wasser vorhanden, um die sichere Wirkung des Persulfats zu gewährleisten (s. *van Slyke*, l. c.). Ohne die Wände des Kolbens zu berühren, wird vorsichtig 0,1 g Persulfat zugegeben, am bequemsten mittels eines Glasrohres, das als Pulvermaß dient: Ein gewöhnliches Glasrohr, das kurz vor seinem einen Ende so zugeschmolzen ist, daß das Ende zirka 0,1 g Persulfat fassen kann, wird in die Persulfatvorratsflasche hineingesteckt. Nach Reinigung der Außenseite mit Watte wird das Rohr in den senkrecht gehaltenen Kolben eingeführt und der Inhalt durch leichtes Klopfen in den Kolben entleert, ohne daß die Wandung berührt wird. Die Veraschung wird fortgeführt, bis der Kolbeninhalt völlig farblos ist und weiße Dämpfe erscheinen. Man läßt 1 Minute abkühlen und gibt dann 2 bis 3 ccm Wasser zu, mit dem die Wandungen des Kolbens gespült werden.

[1] *F. Haber* und *S. Grinberg*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **18**, 37 (1898).
[2] *F. Richarz* und *C. Lonnes*: Ztschr. physikal. Chem. **20**, 147 (1896).
[3] *F. Rappaport*: Mikrochemie des Blutes l. c.

Erscheint keine gelbe Farbe, so können nur weniger als 0,3 mg Persulfat übrig geblieben sein. Man erhitzt noch einmal bis zum Wiedererscheinen der Schwefelsäuredämpfe, um sicher zu sein, daß alles Persulfat zerstört ist.

Erscheint jedoch die gelbe Farbe wieder, so wird bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt, abgekühlt, noch einmal Wasser zugegeben und wiederum bis zum Erscheinen der weißen Dämpfe erhitzt. Die Veraschung vom Moment der Zugabe des Persulfats an dauert gewöhnlich nicht länger als 1 bis 3 Minuten.

Neutralisation und Titration erfolgen nach *Rappaports* Angaben. Es ist durchaus möglich, die Titration in gewöhnlichen Kjeldahl-Kolben auszuführen, wenn man die Wandungen nach der Zugabe der Stärkelösung kurz vor dem Schluß der Titration sorgfältig mit Wasser spült und dann die letzten Tropfen Thiosulfat senkrecht, ohne die Wände zu berühren, zugibt. Die Anschaffung von Spezialkolben mit weitem Halse erübrigt sich daher.

Zusammenfassung.

Peroxydische Katalysatoren konnten bisher für die direkte bromometrische Stickstoffbestimmungsmethode nicht verwendet werden, da Peroxyde die Titration stören. Es wird eine Methode angegeben, bei der das Verschwinden der gelben Pertitansäure die völlige Zerstörung des Persulfats anzeigt. Durch dieses Verfahren wird die Veraschungszeit von 20 bis 30 auf 1 bis 3 Minuten abgekürzt.

Summary.

Till now it was impossible to employ peroxydic catalyzers for the digestion in direct bromometric determination of nitrogen, as peroxyds interfere with subsequent titration. A method is devised in which the disappearing of the yellow pertitanic acid indicates the complete destruction of the persulfate. The digestion period is shortened by this procedure from 20–30 to 1–3 minutes.

Résumé.

C'était impossible jusqu'à présent d'employer des catalysateurs peroxydiques pour la détermination directe de l'azote par la méthode bromométrique, parce que les peroxydes empêchent la titration. Nous proposons une méthode, par laquelle la disparaison de l'acide pertitanique jaune indique la destruction complète du persulfate. Par cette méthode on peut réduire le temps de la calcination de 20–30 à 1–3 minutes.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Brünn, Vorstand: Prof. Dr. *A. Kurtenacker*.

Ein Versuch zur Demonstration des Einflusses der Acidität auf Zwischenstoffreaktionen, die bei der Chromsäurereduktion eintreten.

Von

R. Lang.

(Eingegangen am 31. Dezember 1937.)

Es ist bekannt, daß die Reduktion von Chromsäure in wäßriger Lösung stufenweise verläuft, wobei die unbeständigen Zwischenstufen Cr(V) und Cr(IV) durchschritten werden. Chrom dieser Wertigkeitsstufen geht in saurer Lösung in Cr(VI) und Cr(III) über. Gemäß der *Luther*schen Regel folgt aus diesem Verhalten die Reihenfolge der Potentiale

$$\text{Cr(V)} / \text{Cr(III)} > \text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)} > \text{Cr(VI)} / \text{Cr(V)} \text{ und}$$
$$\text{Cr(IV)} / \text{Cr(III)} > \text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)} > \text{Cr(VI)} / \text{Cr(IV)},$$

solange das Gleichgewicht der Chromstufen untereinander nicht erreicht ist. Die Zwischenstufen Cr(V) und Cr(IV) werden daher vor Erreichung des Gleichgewichtszustandes stärkere Oxydationswirkungen hervorrufen können als die Stufe Cr(VI) und stärkere Reduktionswirkungen als die Stufe Cr(III). Diese Wirkungen können an geeigneten, sich reversibel verhaltenden Akzeptoren sichtbar gemacht werden, die weder mit der Ausgangsstufe Cr(VI) noch mit der Endstufe Cr(III) reagieren. Ob Oxydation oder Reduktion der unbeständigen Chromstufen Cr(V) und Cr(IV) durch die Akzeptorstufen erfolgt, hängt von der Acidität der Lösung ab. Dies läßt sich in dem folgenden Versuch gut demonstrieren:

1. Zu 50 ccm 2 n-H_2SO_4 mischt man 3 Tropfen $^1/_{10}$ n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung und 2 Tropfen chloridfreier $^1/_{100}$ n-Lösung von Ferroïn.[1] Die Lösung behält die rote Farbe des Ferroïns. Nun tropft man unter Umschwenken $^1/_{10}$ n-As_2O_3-Lösung zu. Schon nach Zugabe einiger Tropfen wird die Lösung farblos.

2. Die so entfärbte Lösung verdünnt man auf 300 ccm und fügt 25 ccm $^1/_{10}$ n-As_2O_3-Lösung bei. Zu der noch immer farblosen Lösung gibt

[1] Abgekürzte Bezeichnung für den o-Phenanthrolin-Fe(II)-Komplex.

man nun einige Tropfen $^1/_{10}$ n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung, worauf nach kurzer Zeit Rotfärbung eintritt. Ferriïn wird wieder zu Ferroïn reduziert, eine Wirkung, die durch noch so große Mengen Cr(III)-salz nicht hervorgerufen werden kann.

Die Deutung dieses Versuches ist folgende. Ferroïn wird bei einer H_2SO_4-Konzentration, die nicht über 2 n beträgt, von Chromsäure nur sehr langsam oxydiert. Auf Zugabe von arseniger Säure erfolgt aber rasche Oxydation durch die Zwischenstufe Cr(IV) gemäß

$$Cr(VI) + As(III) = Cr(IV) + As(V) \quad (1)$$

$$Cr(IV) + Ferroïn \rightarrow Cr(III) + Ferriïn. \quad (2)$$

Das Auftreten der Zwischenstufe Cr(V) sei der Einfachheit halber unberücksichtigt. Nach dem Verdünnen auf 300 ccm, also bei der H_2SO_4-Konzentration $^3/_{10}$ n folgt dagegen auf Reaktion (1) der Vorgang

$$Cr(IV) + Ferriïn \rightarrow Cr(VI) + Ferroïn, \quad (3)$$

die Zwischenstufe Cr(IV) betätigt sich nunmehr als Reduktionsmittel. Es erfolgt also lediglich durch Verdünnung (Verminderung der Säurekonzentration) eine Änderung im Verhalten der Zwischenstufe Cr(IV).

Die Vermehrung der Arsenitmenge bei dem zweiten Teil des Versuches hat nur den Zweck, eine entsprechend rasche Reduktion der Chromsäure zu bewirken. Auch wenn man die zuerst zugegebene Arsenitmenge nicht erhöht, tritt nach dem Verdünnen und Zufügen von Bichromat Reduktion des Ferriïns ein, nur erfordert dies einiges Zuwarten. Bei größerem Arsenitüberschuß kommt als Konkurrenzreaktion zu (2) und (3) auch noch der Vorgang

$$2\,Cr(IV) + As(III) = 2\,Cr(III) + As(V) \quad (4)$$

stärker zur Geltung.

Die Reaktionen (1) und (2) sind die Teilvorgänge einer echten induzierten Reaktion, während Vorgang (1) und (3) als katalytische Reaktionen mit Zerstörung des Katalysators durch Reaktion (4) anzusehen sind.

Der Einfluß der Acidität auf das Ausmaß dieser Reaktionen ist durch die Abhängigkeit der Potentiale für die betreffenden Teilvorgänge von der Säurekonzentration zu erklären, wobei allerdings die Annahme zu machen ist, daß das kinetische Verhalten der unbeständigen Chromstufen durchaus ihrem energetischen Verhalten entspricht. Das Potential Cr(VI) / Cr(IV) wächst offenbar mit der Acidität, wie immer man die Stufe Cr(IV) formuliert, ob nun als Ion $Cr^{\cdots\cdot}$ oder als Orthohydroxyd $Cr(OH)_4$ oder als Oxyd CrO_2. Nur in schwach saurer Lösung wird dieses Potential negativer sein als das von der Acidität unabhängige Potential Ferriïn/Ferroïn und darum wird die Stufe Cr(IV) von Ferriïn oxydiert werden. Gleichzeitig wird in schwach saurer Lösung das Ausmaß der Konkurrenzreaktion (2) abnehmen. Denn wenn auch das Teilpotential Cr(IV) / Cr(III) vielleicht in weitem Umfang von der Acidität unabhängig

und dann stets positiver als das für den Übergang von Ferriïn in Ferroïn ist, so wird zumindest unterhalb des zur Überwindung der Hydrolyse nötigen Aciditätsbereiches das Potential Cr(IV) / Cr(III) weniger positive Werte annehmen und schließlich sogar negativer werden als das Potential Ferriïn/Ferroïn. In jedem Falle wird die Zwischenstufe Cr(IV) um die beiden Akzeptorstufen konkurrieren, mit dem Ergebnis, daß bei starker Acidität ausschließlich Ferroïn oxydiert, bei schwacher Acidität ausschließlich Ferriïn reduziert wird, während bei mittlerer Acidität beide Vorgänge in meßbarem Umfang nebeneinander verlaufen.

Eine ganz ähnliche Reaktionsweise ergibt sich, wenn man Chromsäure mit telluriger Säure in Gegenwart von Akzeptoren reduziert. Anwendungen dieser Reaktion zu mikrochemischen Nachweisen bringt die folgende Mitteilung.

Zusammenfassung.

In einem qualitativen, zur Demonstration geeigneten Versuch wird gezeigt, daß die mittleren, unbeständigen Wertigkeitsstufen des Chroms, Cr(IV) bzw. Cr(V), die bei der Chromsäurereduktion durchschritten werden, in stark saurer Lösung oxydierend auf Ferroïn, in schwach saurer Lösung aber reduzierend auf Ferriïn wirken, was zwanglos durch die Abhängigkeit der in Betracht kommenden energetischen Verhältnisse von der Acidität gedeutet werden kann.

Summary.

It is shown in a qualitative experiment suitable for demonstration, that the middle, unstable valence steps of chrome, i. e. Cr(IV) and Cr(V) which are passed through during the reduction of chromic acid, have an oxidizing effect on ferroine in strongly acid solution but a reducing effect on ferriine in weakly acid solution. This can be easily explained by the fact that the energetic conditions in question depend on the prevailing acidity.

Résumé.

L'auteur montre à l'aide d'un expériment qualitatif, que le chrome en plusieurs degrés d'oxydation instables [Cr(IV), Cr(V)], par lesquels il passe pendant la réduction de l'acide chromique, produit l'oxydation du ferroine en solution très acide et la réduction du ferriine en solution peu acide. On peut facilement s'expliquer ce fait, car l'état énergétique en considération dépend de l'acidité.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Brünn. Vorstand: Prof. Dr. *A. Kurtenacker*.

Mikrochemische Nachweise mittels Redoxwirkung durch Chromsäure plus einem Reduzens.

Von

R. Lang.

(Eingegangen am 31. Dezember 1937.)

In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß die bei der Chromsäurereduktion auftretenden Zwischenstufen Cr(IV) bzw. Cr(V) in schwach saurer Lösung vorwiegend Reduktionswirkungen, in stark saurer Lösung vorwiegend Oxydationswirkungen auslösen. Beiderlei Wirkungen können zu einigen empfindlichen Nachweisen benützt werden.

a) Reduktionswirkungen.

I. Nachweis von Chromsäure.

Tellurige Säure reagiert nicht mit Ferriïn.[1] In Gegenwart von Chromsäure aber wird dieses reduziert, wenn die Lösung nicht zu stark sauer ist. Diese Tatsachen lassen sich, wie folgt, zu einem äußerst empfindlichen Chromatnachweis verwerten.

Reagenzien: 1. 2 bis 2,5n-H_2SO_4 oder etwa stickoxdfreie 1n-HNO_3.

2. $^1/_{10}$n-Kaliumtelluritlösung. 6 g eines Kahlbaumschen Präparates von K_2TeO_3 löst man zu 0,5 *l*.

3. $^1/_{100}$n-Ferriïnlösung. Diese wird stets frisch aus einer $^1/_{100}$n-Ferroïnlösung bereitet. Um zunächst letztere herzustellen, löst man rund 5,6 g manganfreies, Kahlbaumsches Eisenpulver, „reduziert für analytische Zwecke“,[2] in 100 ccm 10 Vol.-%iger H_2SO_4 und verdünnt auf 1000 ccm. 10 ccm dieser $^1/_{10}$n-Fe(II)-sulfatlösung versetzt man mit 90 ccm H_2O und fügt 0,6 g Phenanthrolin-monohydrat zu, das sich rasch löst. Zu 1 bis 2 ccm der so bereiteten Ferroïnlösung fügt man 1 bis 2 Tropfen 2n-H_2SO_4 und streut etwas manganfreies Bleidioxyd ein. Nach kurzem Umschwenken filtriert man die rein blaue Ferriïnlösung vom PbO_2 ab.

[1] Abgekürzte Bezeichnung für den o-Phenanthrolin-Fe(III)-Komplex.

[2] Käufliches Fe(II)-sulfat ist stets manganhaltig und soll darum nicht verwendet werden.

Die Ferriïnlösung zersetzt sich allmählich: 1. durch den Zerfall des Komplexes in Phenanthrolin und einfaches Fe(III)-salz, 2. durch den Übergang in Ferroïn. Die Zersetzung nach 1 nimmt mit der Säurekonzentration zu, die nach 2 ab. Die Lösung ist unbrauchbar geworden, wenn sich die Zersetzung nach 2 durch einen violetten Farbton zu erkennen gibt. Man oxydiert alsdann mit etwas PbO_2 nach und erhält nach Filtration wieder eine gebrauchsbereite, allerdings infolge der Zersetzung nach 1 weniger konzentrierte Ferriïnlösung.

Nach Zusatz zu der zu prüfenden Lösung ist das Ferriïn hinreichend beständig, da es alsdann sehr verdünnt ist. Nur darf die Probelösung mit Salzen schwacher Säuren, wie Acetat, Fluorid, Phosphat usw., nicht gepuffert sein. Denn andernfalls erfolgt Zersetzung des Ferriïns nach 2 auch in verdünnter Lösung. Beim Alkalisieren geht Ferriïn augenblicklich und quantitativ in Ferroïn über.

Ausführung: Die neutrale, höchstens etwa 0,5 mg Chrom[1] enthaltende Chromatlösung von 10 ccm Volumen versetzt man im Probierrohr mit 1 ccm 2 bis 2,5n-Schwefelsäure oder 1 ccm 1n-Salpetersäure und 2 bis 3 Tropfen der Ferriïnlösung. Die rein blaue Farbe des Ferriïns muß bestehen bleiben. Nun tropft man zu 1 ccm der Telluritlösung soviel 2n-Schwefelsäure, bis sich die ausfallende tellurige Säure gerade wieder gelöst hat und fügt das Ganze zu der Chromatprobe. Die Farbe der Lösung schlägt je nach der Chromatmenge sofort oder nach einiger Zeit nach Rot von verschiedener Farbtiefe um. Der Nachweis ganz geringer Chrommengen (unter 0,005 γ) erfordert das Ansetzen einer Blindprobe, die rein blau bleibt, während die Probe mit der Chromatspur violettstichig wird. Man beobachte bei Längs- und bei Quersicht.

Die Empfindlichkeit der Reaktion übertrifft bei weitem die aller bekannten Chromnachweise, was bei dem katalytischen Charakter der Reaktion und der großen Färbekraft des Ferroïns verständlich ist. Bei reinen Chromatlösungen von Zimmertemperatur ist die Empfindlichkeit nur von der Acidität abhängig, was ohne weiteres aus der früheren Mitteilung erhellt. Bei der H_2SO_4-Konzentration $^1/_{10}$n, das ist bei Anwendung von nur halb soviel H_2SO_4 wie in der Ausführungsvorschrift, lassen sich noch 0,00005 γ Cr, bei $^2/_{10}$n-H_2SO_4 noch 0,0005 γ Cr und bei 1n-H_2SO_4 noch 0,05 γ Cr in 10 ccm nachweisen. Bei über 2n-H_2SO_4 sind auch größere Chromatmengen nicht mehr nachweisbar.

Die Reaktion ist für Chromat völlig eindeutig. Es gibt keinen anderen Stoff, der auf Zusatz von telluriger Säure Ferriïn reduzieren würde. Allerdings müssen Reduktionsmittel, die Ferriïn unmittelbar reduzieren, zunächst beseitigt werden. Dies kann durch Oxydation mit Bleidioxyd in saurer Lösung geschehen. Gegebenenfalls sind zuvor größere Mengen von puffernden Salzen schwacher Säuren zu entfernen, z. B. Acetat oder Fluorid durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Phosphat durch Fällung mit Eisen- oder Magnesiumsalz und Filtration.

[1] Es darf auch mehr Chrom vorhanden sein, nur muß man dann auch mehr Telluritlösung anwenden.

Einfluß fremder Stoffe.

1. *Vanadin.* Die gelbe Farbe von Vanadinsäurelösungen setzt die Empfindlichkeit der Reaktion herab. Das Grenzverhältnis Cr : V ist ein gleitendes. Bei $^2/_{10}$n-H_2SO_4-Konzentration lassen sich neben 25 mg V noch 10 γ Cr, neben 12,5 mg V noch 0,5 γ Cr und neben 5 mg V noch 0,05 γ Cr in 10 ccm Lösung erkennen. Dies entspricht einem Grenzverhältnis von 1 : 2500, bzw. 1 : 25000, bzw. 1 : 100000. Es wird somit bei kleinerer Vanadinmenge die Reaktion nicht nur konzentrationsempfindlicher, sondern es wird auch das Grenzverhältnis günstiger. Zweckmäßig setzt man in Gegenwart von Vanadin Blindproben an, die die Sicherheit des Nachweises insbesondere dann erhöhen, wenn der Bruch Cr : V sich dem Grenzverhältnis nähert.

2. *Mangan* und *Cer.* Mn- und Ce-salze betätigen sich als ausgesprochene Inhibitoren, da sie störend unter Aufhebung des Nachweiseffektes in den Mechanismus der Reaktion eingreifen. Der Chromatnachweis beruht auf der wechselweisen Reaktionsfolge

$$\text{Cr(VI)} + \text{Te(IV)} = \text{Cr(IV)} + \text{Te(VI)}, \tag{1}$$

$$\text{Cr(IV)} + \text{Ferriïn} \rightarrow \text{Cr(VI)} + \text{Ferroïn}. \tag{2}$$

In Gegenwart von Mn(II)-salz schließt sich dem Vorgang (1) auch die Reaktion

$$\text{Cr(IV)} + \text{Mn(II)} = \text{Cr(III)} + \text{Mn(III)} \tag{3}$$

und infolgedessen dem Vorgang (2) die Reaktion

$$\text{Mn(III)} + \text{Ferroïn} \rightarrow \text{Mn(II)} + \text{Ferriïn} \tag{4}$$

an, wodurch der Nachweiseffekt zum Verschwinden gebracht ist. Analoges gilt bei Anwesenheit von Ce(III)-salz. Der Grad der Inhibitorwirkung hängt von dem Verhältnis des Umfanges der einzelnen Teilvorgänge zueinander ab. Mit steigender Konzentration des Mangan- bzw. Cersalzes und der Säure wächst der störende Einfluß der Inhibitoren, denn dann nimmt die Wirkung gemäß (3) und (4) zu, die gemäß (2) aber ab. Auch das Mengenverhältnis Cr : Mn bzw. Ce beeinflußt den Umfang der Teilvorgänge und damit den Grad der Inhibitorwirkung. So sind 50 γ Cr in Gegenwart von 5 γ Mn bei $^{25}/_{100}$n-H_2SO_4-Konzentration in 10 ccm noch deutlich nachzuweisen, während 5 γ Cr unter sonst gleichen Verhältnissen kaum mehr eine Reaktion zeigen. Doch auch der Nachweis von 50 γ Cr erscheint gegenüber dem in einer manganfreien Lösung stark abgeschwächt und noch nachträglich bildet sich immer mehr Ferriïn gemäß der Folgewirkung (4) zurück, da diese Reaktion bei schwacher Acidität verhältnismäßig langsam verläuft.

Die Forderung, manganfreie Reagenzien zu verwenden, ist nun verständlich, und es wird die Empfindlichkeit des Chromatnachweises auch

davon abhängen, wie weit Reagenzien und Probelösung von Mangan frei waren.

Die Abtrennung von Mangan und Cer vor dem Chromatnachweis ist somit unbedingtes Erfordernis. Um z. B. Chromspuren in Mineralien neben Vanadin und Mangan nachzuweisen, wird man die Soda- oder die Natriumsuperoxydschmelze der Mineralprobe mit ganz verdünnter H_2O_2-Lösung kochen, um Manganat und Ferrat zu reduzieren, sodann filtrieren, das Filtrat mit Schwefelsäure schwach ansäuern, mit Bleidioxyd nachoxydieren, neuerdings filtrieren und das Filtrat schließlich der Nachweisreaktion unterwerfen.

3. *Halogene.* Jodidspuren und auch schon wenig Bromid reduzieren Ferriïn. Durch Eindampfen der Proben mit Salpetersäure, bzw. durch Bleidioxyd werden diese Halogenide unschädlich gemacht. Chlorid stört nicht, selbst wenn es in hoher Konzentration vorliegt. Bei Behandlung schwach saurer, chloridhaltiger Proben mit Bleidioxyd wird Chlor zum Teil entbunden. Im Filtrat ist alsdann noch vorhandenes freies Chlor wegzukochen, bevor man den Chromatnachweis durchführt. Es sei bemerkt, daß käufliches, reines Kaliumchlorid Ferriïn in Blindversuchen reduzierte, daß dies aber auch nicht spurenweise der Fall war, wenn man mit Bleidioxyd wie angegeben vorbehandelte.

In Form von Halogenaten sind Jod, Brom und Chlor unschädlich, da sie durch tellurige Säure nicht reduziert werden, andererseits aber Ferroïn in schwach saurer Lösung nicht oxydieren.

Einiges Interesse beansprucht noch der Einfluß von Perjodat. Dieses bildet sich neben Jodat in ganz geringer Menge, wenn man Jodid in schwach saurer Lösung mit Bleioxyd oxydiert. Diese geringen Mengen Perjodat haben praktisch keinen Einfluß auf die Chromatprobe. Setzt man aber absichtlich 1 bis 2 ccm einer $^1/_{100}$ m-Kaliumperjodatlösung zu, dann betätigt sich das Perjodat als Promotor der Reaktion. Zufolge des Wechselspiels von Vorgang (1) und (2) hat man es beim Chromatnachweis mit einer katalytischen Reaktion zu tun, die aber einen Abbruch dadurch erleidet, daß die Konkurrenzreaktion

$$2\ \mathrm{Cr(IV)} + \mathrm{Te(IV)} = 2\ \mathrm{Cr(III)} + \mathrm{Te(VI)} \qquad (5)$$

den Katalysator vernichtet. Perjodat regeneriert nun den Katalysator, indem es Cr(III) zu Cr(VI) oxydiert:

$$JO_4' + \mathrm{Cr(III)} \rightarrow \mathrm{Cr(IV)} \rightarrow \mathrm{Cr(V)} \rightarrow \mathrm{Cr(VI)}. \qquad (6)$$

Die Reaktionsvermittlung des Perjodats ermöglicht es, den Cr-Nachweis auch auf Cr(III)-salz auszudehnen. Die Wirkung des Perjodats ist indessen keine augenblickliche; sie ist an ganz schwache Acidität und schließlich daran gebunden, daß tellurige Säure überschüssig ist.

Verwendet man Perjodat in hoher Konzentration und gegenüber telluriger Säure im Überschuß, dann betätigt sich Perjodat im Gegensatze zu vorhin als Inhibitor, da es alsdann Ferroïn, wenn auch langsam, wieder zu Ferriïn oxydiert. Bemerkt sei noch, daß tellurige Säure von Perjodat kaum unmittelbar oxydiert wird.

Gebrauch von arseniger Säure als Reduzens.

Arsenige Säure, die ursprünglich statt telluriger Säure verwendet wurde, ist ein für den Chromatnachweis weniger geeignetes Reduzens. Bei höherer als $^1/_{100}$ n-Konzentration in der Probelösung reduziert sie selbst Ferriïn, aber auch unterhalb dieser Konzentration reagiert sie mit Ferriïn in Gegenwart von Chlorid. Auch in Gegenwart von Bromat und schon von Spuren Jodat und Osmium reduziert arsenige Säure Ferriïn. In schwach saurer Lösung reagiert sie ferner langsam mit Vanadat und das gebildete Vanadylsalz reduziert seinerseits Ferriïn. Tellurige Säure gibt keine dieser Reaktionen, weshalb der Chromatnachweis nur bei Verwendung von telluriger Säure als Reduzens eindeutig ist.

II. Nachweis von telluriger Säure.

Der Nachweis von telluriger Säure ist die Umkehrung des Chromatnachweises und kann spezifisch gestaltet werden.

Die annähernd neutrale, 10 ccm betragende Lösung der tellurigen Säure versetzt man mit 1 ccm 1 bis 2,5n-Schwefelsäure oder 1n-Salpetersäure und ein wenig Ferriïnlösung, deren Blaufärbung beständig sein muß. Auf Zusatz von 1 Tropfen (nicht mehr, eher weniger) $^1/_{10}$n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung schlägt der Indikator, je nach der Tellurmenge mehr oder weniger schnell, nach Rot um. Erfassungsgrenze: 0,1 γ Te bei 0,2n-H_2SO_4-Konzentration.

Die Empfindlichkeit ist somit erheblich geringer als beim Chromatnachweis, was verständlich ist, da den Tellurstufen nicht wie den Chromstufen Cr(IV) und Cr(VI) die Funktion eines Katalysators zukommt. Es kann maximal eben nur die der tellurigen Säure äquivalente Menge Ferriïn reduziert werden.

Selenige Säure stört den Nachweis nicht, da sie Chromsäure nicht reduziert. Bei Nachprüfung des Verfahrens mit käuflicher seleniger Säure ergab sich, daß diese Spuren von Stoffen enthielt, die Ferriïn reduzierten. Dies war nicht mehr der Fall, als man die selenige Säure vorerst mit 10 ccm $^1/_{10}$n-Salpetersäure kochte. Durch die Vorbehandlung mit Salpetersäure oder auch mit Chlorwasser werden alle Stoffe, die Ferriïn reduzieren, beseitigt und dadurch der Tellurnachweis spezifisch gestaltet. Eine Ausnahme machen Vanadylsalze, die auf diesem Wege nicht vollständig oxydiert werden. Man kann den quantitativen Übergang in Vanadat durch Mangandioxyd in schwach alkalischer Lösung erzwingen. Die Lösung ist alsdann zu filtrieren, anzusäuern und dem Nachweisverfahren zu unterwerfen.

Liegt Tellur als Tellursäure vor, so reduziert man zunächst zum Element (z. B. durch Hydrazin und schweflige Säure) und oxydiert dieses mit Salpetersäure zu telluriger Säure, bevor man den Nachweis durchführt. Dies ist wohl das am allgemeinsten und auch in Gegenwart von sonst störenden Stoffen stets anwendbare Verfahren. Dabei können Spuren von Tellur dadurch filtrierbar gemacht werden, daß man die Reduktion in Gegenwart

von etwas seleniger Säure vornimmt. Tellurspuren werden dann mit dem Selen am Filter zurückgehalten.

b) Oxydationswirkungen.

Bei diesen handelt es sich um induzierte Reaktionen. Der nachzuweisende Stoff übernimmt entweder die Rolle des Aktors oder die des Induktors oder die des Akzeptors. Die Empfindlichkeit dieser Reaktionen erreicht naturgemäß nicht die von solchen, bei denen der nachzuweisende Stoff die Funktion eines Katalysators ausübt. Sie ist hauptsächlich abhängig von der Intensität des Nachweiseffektes. Ihre Erhöhung durch beliebige Steigerung der Säurekonzentration zu versuchen, ist aus verschiedenen Gründen meist unzweckmäßig.

I. Nachweis von Chromsäure und telluriger Säure durch induzierte Oxydation von Bromid.

Chromsäure entwickelt aus Bromiden freiwillig je nach der Konzentration der reagierenden Stoffe mehr oder weniger rasch Brom, das, geeignet kenntlich gemacht, den Nachweis von Chromat ermöglicht. Liegen bloß Chromatspuren vor, dann ist die Bromentwicklung viel zu langsam. Durch Zusatz von telluriger Säure ist nun beschleunigte Brombildung zu erzielen, wobei sich die Zwischenstufen Cr(IV), bzw. Cr(V) als rasch wirkende Oxydantien betätigen. Diese Reaktion kann sowohl zum Nachweis geringer Chrommengen als auch von telluriger Säure dienen.

Nachweis von Chromsäure.

Zu der neutralen, höchstens etwa 0,2 mg Cr enthaltenden Chromatlösung von ungefähr 10 ccm Volumen fügt man 1 ccm 10n-Schwefelsäure, 1 ccm $^1/_{10}$n-KBr-Lösung und einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Indigokarmin hinzu, sodaß die Probe nur schwach bläulich erscheint. Hierauf gibt man 1 ccm $^1/_{10}$n-Telluritlösung zu. Bei Anwesenheit von Chromat wird die Probelösung sofort oder nach kurzer Zeit gelb oder farblos.

Erfassungsgrenze: 2 γ Cr. Eisen(III)-, Mangan(II)-salz und Chlorid selbst in großen Mengen, ferner Vanadinsäure, bis 5 mg V enthaltend, stören nicht. Letztere und Eisen(III)-salze geben mit wenig Indigokarmin aber Grünfärbung, die bei positiver Reaktion stets nach Gelb umschlägt.

Die Acidität der Lösung soll nicht zu hoch sein. Man kann sie bis gegen 2n-H_2SO_4 steigern. Bei noch höherer Säurekonzentration wird Indigo von Chromsäure, aber auch von Vanadinsäure direkt oxydiert, wodurch die Reaktion unspezifisch wird. Spezifisch, allein der Chromsäure zukommend, ist nur die induzierte Bromentwicklung auf Zusatz von telluriger Säure

bei mäßiger Acidität. Stoffe, die freiwillig Bromid oxydieren, sind natürlich vor dem Nachweis in geeigneter Weise unschädlich zu machen.

Nachweis von telluriger Säure.

Die etwa neutrale, 10 ccm betragende Telluritlösung versetzt man mit 1 ccm 10n-Schwefelsäure und 1 ccm $^1/_{10}$n-KBr-Lösung, färbt mit verdünnter Indigokarminlösung ganz schwach an und gibt schließlich höchstens 1 Tropfen $^1/_{10}$n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung zu. Bei positiver Reaktion schlägt die Farbe der Probelösung nach Gelb bis Farblos um.

Erfassungsgrenze: 15 γ Te. Selenige Säure stört nicht. Bei geeignet durchgeführter Voroxydation der Probelösung mit Salpetersäure oder Mangan(III)-salz kann der Nachweis spezifisch gestaltet werden.

II. Nachweise durch Oxydation von Diphenylamin.

Nachweise, die auf der Oxydation von Diphenylamin zu Diphenylaminblau beruhen, sind nicht charakteristisch. Doch kann der Nachweis von Vanadin spezifisch gestaltet werden. Die Nachweise von Chrom, Mangan und Cer sind nur einigermaßen selektiv, sie erfordern stets die Abwesenheit von Vanadin. Die Empfindlichkeit der Reaktionen hängt zum Teil von der Größe des Diphenylaminüberschusses ab. Durch Verminderung desselben, also bei Verwendung sehr verdünnter Diphenylaminlösung, läßt sich die Empfindlichkeit bis zu einem gewissen Grad steigern, da sich alsdann der Überschuß des Diphenylamins nur langsam mit gebildetem Diphenylaminblau zu schwach gefärbtem merichinoidem Salz umsetzt. Stark gefärbte Stoffe, wie Kupfer- oder Kobaltsalze in hoher Konzentration, setzen selbstverständlich die Empfindlichkeit der Reaktionen herab. Eisen(III)-salz wird stets durch Phosphorsäure unschädlich gemacht.

Nachweis von Chromsäure.

Chromsäure von sehr geringer Konzentration oxydiert Diphenylamin nur langsam zu Diphenylaminblau. In salzsaurer Lösung von 20 Vol.-% Salzsäure ($d = 1{,}19$) erfolgt bei Anwesenheit von Mn(II)-salz aber rasche Bildung von Diphenylaminblau, wenn auch nur Spuren von Chromat anwesend sind. Die Reaktion beruht auf der primären Reduktion des Cr(VI) durch Diphenylamin zu Cr(IV), wobei zunächst kein Diphenylaminblau entsteht, und auf den raschen Folgereaktionen (8) und (9) (s. die folgende Seite), die den Nachweiseffekt hervorrufen.

Ausführung: Man versetzt die Chromatprobe mit 2 ccm sirupöser Phosphorsäure, 2 ccm konz. Salzsäure, etwas *Zimmermann-Reinhardt*-Gemisch, verdünnt auf 10 ccm und fügt 1 Tropfen 0,1%ige Diphenylaminlösung hinzu.

Erfassungsgrenze: 1 γ Cr.

Nachweis von Mangan.

Dieser beruht auf den Umsetzungen:

$$Cr(VI) + As(III) = Cr(IV) + As(V), \quad (7)$$

$$Cr(IV) + Mn(II) = Cr(III) + Mn(III), \quad (8)$$

$$Mn(III) + \text{Diphenylamin} \rightarrow Mn(II) + \text{Diphenylaminblau}. \quad (9)$$

Ausführung: Die etwa 1n-schwefelsaure Manganlösung von 5 bis 10 ccm Volumen versetzt man mit 2 ccm sirupöser Phosphorsäure, 1 ccm $^3/_{10}$n-$K_2Cr_2O_7$- und 2 ccm $^3/_{10}$n-As_2O_3-Lösung, mischt durch und gibt nach 1 Minute 1 Tropfen 0,1%ige Diphenylaminlösung zu.

Erfassungsgrenze: 10 γ Mn.

Chloride setzen je nach ihrer Konzentration die Empfindlichkeit mehr oder weniger herab.

Nachweis von Cer.

Bei Ausführung dieses Nachweises, der auf analogen Umsetzungen wie die Manganprobe beruht, verwendet man statt Ortho- besser Metaphosphorsäure, um das Ausfallen von schwer löslichem Ce(IV)-orthophosphat zu verhindern.

Erfassungsgrenze: 30 γ Ce.

Chloride sind von weit geringerem Einfluß auf die Empfindlichkeit als bei der Manganprobe.

Nachweis von Vanadin.

Obwohl dieser Nachweis nicht auf der Wirkung unbeständiger Chromstufen beruht, sei hier beschrieben, wie er für Vanadin charakteristisch gestaltet werden kann.

Ausführung: Man kocht die etwa 1 bis 2 n-mineralsaure Probelösung, die gegebenenfalls zunächst von komplexen Eisencyaniden zu befreien ist, mit Nitritlösung bis zum Vertreiben aller niederen Stickoxyde und dampft schließlich auf ein kleines Volumen ein. Zu der erkalteten Lösung fügt man 5 ccm sirupöse Phosphorsäure, etwas *Zimmermann-Reinhardt*-Gemisch und $^1/_{10}$n-Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung. Diese beseitigt man wieder durch einige Tropfen $^5/_{10}$ m-Nitritlösung und gibt außerdem 1 bis 2 Tropfen $^1/_{10}$n-As_2O_3-Lösung und 1 g Harnstoff zu. Nach 15 Minuten verdünnt man auf 10 ccm und fügt 1 Tropfen 0,1%ige Diphenylaminlösung bei.

Erfassungsgrenze: 2 γ V.

Bei diesem Verfahren erhält man schließlich Vanadinsäure als einzige das Diphenylamin oxydierende Substanz. Alle übrigen in Lösung verbleibenden Stoffe stören nicht. Auch Wolframsäure beeinträchtigt bei 50 Vol.-% H_3PO_4 den Nachweis nicht.

Zusammenfassung.

Es werden folgende Nachweise beschrieben, die auf die Wirkung unbeständiger Chromstufen zurückzuführen sind:

1. Der Nachweis von Chromsäure mit Ferriïn und telluriger Säure. Erfassungsgrenze: $5 \cdot 10^{-5}\,\gamma$ Cr. Grenzkonzentration: $1 : 2 \cdot 10^{11}$.

2. Der Nachweis von telluriger Säure mit Ferriïn und Bichromat. Erfassungsgrenze: $10^{-1}\,\gamma$ Te. Grenzkonzentration: $1 : 10^8$.

3. Der Nachweis von Chromsäure durch induzierte Oxydation von Bromid. Erfassungsgrenze: $2\,\gamma$ Cr. Grenzkonzentration: $1 : 5 \cdot 10^6$.

4. Der Nachweis von telluriger Säure durch induzierte Oxydation von Bromid. Erfassungsgrenze: $15\,\gamma$ Te. Grenzkonzentration: $1 : 6{,}6 \cdot 10^5$.

5. Der Nachweis von Chromsäure mit Diphenylamin. Erfassungsgrenze: $1\,\gamma$ Cr. Grenzkonzentration: $1 : 10^7$.

6. Der Nachweis von Mangan mit Diphenylamin. Erfassungsgrenze: $10\,\gamma$ Mn. Grenzkonzentration: $1 : 10^6$.

7. Der Nachweis von Cer mit Diphenylamin. Erfassungsgrenze: $30\,\gamma$ Ce. Grenzkonzentration: $1 : 3{,}3 \cdot 10^5$.

8. Der Nachweis von Vanadin mit Diphenylamin. Dieser beruht jedoch nicht auf der Wirkung unbeständiger Chromstufen, sondern auf unmittelbarer Wirkung von Vanadinsäure. Erfassungsgrenze: $2\,\gamma$ V. Grenzkonzentration: $1 : 5 \cdot 10^6$.

Die Reaktionen 1 und 3 sind für Chromsäure spezifisch. Die Reaktionen 2 und 4 können selektiv für tellurige Säure, die Reaktion 8 selektiv für Vanadin gestaltet werden.

Summary.

The following tests which are based upon the effect produced by unstable valence steps of chrome, are described:

1. Detection of chromic acid by means of ferriine and tellurous acid. Limit of identification: $5 \cdot 10^{-5}\,\gamma$ Cr. Limit of concentration: $1 : 2 \cdot 10^{11}$.

2. Detection of tellurous acid by means of ferriine and bichromate. Limit of identification: $10^{-1}\,\gamma$ Te. Limit of concentration: $1 : 10^8$.

3. Detection of chromic acid by means of induced oxidation of bromide. Limit of identification: $2\,\gamma$ Cr. Limit of concentration: $1 : 5 \cdot 10^6$.

4. Detection of tellurous acid by induced oxidation of bromide. Limit of identification: $15\,\gamma$ Te. Limit of concentration: $1 : 6{,}6 \cdot 10^5$.

5. Detection of chromic acid by means of diphenylamine. Limit of identification: 1 Cr. Limit of concentration: $1 : 10^7$.

6. Detection of manganese by means of diphenylamine. Limit of identification: $10\,\gamma$ Mn. Limit of concentration: $1 : 10^6$.

7. Detection of cerium by means of diphenylamine. Limit of identification: $30\,\gamma$ Ce. Limit of concentration: $1 : 3{,}3 \cdot 10^5$.

8. Detection of vanadium by means of diphenylamine. This test, however, is not based upon the effect of unstable valence steps of chrome but upon an immediate effect of vanadic acid. Limit of identification: $2\,\gamma$ V. Limit of concentration: $1 : 5 \cdot 10^6$.

Reactions 1 and 3 are specific for chromic acid. Reactions 2 and 4 can be rendered selective for tellurous acid and reaction 8 for vanadium.

Résumé.

L'auteur décrit les diagnoses suivantes, basant sur l'action du chrome en différents degrés d'oxydation instables.

1° Le décèlement de l'acide chromique avec le ferriine et l'acide tellureux. On peut déceler $5 \cdot 10^{-5}$ γ de Cr. Concentration limite: $1 : 2 \cdot 10^{11}$.

2° Le décèlement de l'acide tellureux avec le ferriine et le bichromate. On peut déceler 10^{-1} γ de Te. Concentration limite: $1 : 10^{8}$.

3° Le décèlement de l'acide chromique par oxydation induite du bromure. On peut déceler 2 γ de Cr. Concentration limite: $1 : 5 \cdot 10^{6}$.

4° Le décèlement de l'acide tellureux par oxydation induite du bromure. On peut déceler 15 γ de Te. Concentration limite: $1 : 6{,}6 \cdot 10^{5}$.

5° Le décèlement de l'acide chromique avec la diphénylamine. On peut déceler 1 γ de Cr. Concentration limite: $1 : 10^{7}$.

6° Le décèlement du manganèse avec la diphénylamine. On peut déceler 10 γ de Mn. Concentration limite: $1 : 10^{6}$.

7° Le décèlement du cérium avec la diphénylamine. On peut déceler 30 γ de Ce. Concentration limite: $1 : 3{,}3 \cdot 10^{5}$.

8° Le décèlement du vanadium avec la diphénylamine, qui ne se fonde pas sur l'action du chrome en degrés d'oxydation instables, mais sur l'action directe de l'acide vanadique. On peut déceler 2 γ de V. Concentration limite $1 : 5 \cdot 10^{6}$.

Les réactions 1 et 3 sont spécifiques pour l'acide chromique. On peut rendre les réactions 2 et 4 sélectives pour l'acide tellureux, la réaction 8 sélective pour le vanadium.

Aus dem Laboratorium des Magnesitwerkes Mayrhofen (Tirol).

Kalknachweis im Magnesit.

Von

F. Schwarz.

(Eingegangen am 5. Januar 1938.)

Als schädlicher Bestandteil ist Kalk im Magnesit höchst unerwünscht, und die Betriebskontrolle eines Magnesitwerkes muß großes Gewicht auf den ständigen Nachweis und die regelmäßige Bestimmung des Kalkes legen. Für die Überprüfungen von Gesteinsproben sind daher einfache und tunlichst auch mikrochemische Anfärbungsreaktionen von Bedeutung, welche etwaige Inhomogenitäten erkennen lassen.

F. Feigl und *H. Leitmeier*[1] haben ein einfaches Verfahren zur Erkennung von Magnesiumkarbonaten in Gesteinen mit Diphenylcarbazid angegeben; kurz darnach habe ich eine Anfärbungsreaktion zur Erkennung von Kalkspat und Dolomit im Magnesit mit Alizarinlösung beschrieben.[2]

In Kürze seien beide Methoden, die hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit als mikrochemisch zu bezeichnen sind, hier angeführt: Ein Steinstück, besser eine geschliffene Fläche oder eine Kornprobe, wird in der Wärme in eine alkalische Lösung von Diphenylcarbazid getaucht. Magnesit färbt sich rot, Kalkspat und Dolomit bleiben weiß. Taucht man eine ebensolche Gesteinsprobe in eine siedende Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium (0,1%ig) und Salzsäure ($\sim {}^1/_{15}$ n), so bildet der Kalk einen violetten Lack, während der Magnesit durch die Lösung gelb angefärbt wird und erst mit der Zeit infolge seiner im Vergleich mit Dolomit langsameren Reaktion mit Salzsäure blaßviolett wird. Man ist demnach in der Lage, einerseits Magnesium neben Kalk, anderseits Kalk neben Magnesium durch Farbreaktionen zu erkennen, und auch eine annähernde Mengenbestimmung kann, wie bei den weiter unten zu beschreibenden Proben, an einem Schliff durch Ermittlung des Flächeninhaltes der angefärbten Flächen oder durch Wägen der herauspräparierten Körner erfolgen. Bei Anwendung der Alizarinmethode haben die angefärbten Körner als Dolomit zu gelten, da reiner Kalkspat im Magnesit nicht oder nur ganz ausnahmsweise auf-

[1] *F. Feigl* und *H. Leitmeier*: Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. **1928**, 74.
[2] *F. Schwarz*: Berg- u. Hüttenm. Jb. **78**, 15.

tritt. Die Genauigkeit dieser Bestimmung beträgt etwa $\pm 1\%$. Beide Reaktionen beziehen sich auf den Rohstein. Für die Bestimmung an gebrannten Proben eignet sich die Alizarinmethode nur im Falle der Untersuchung eines Betons auf silikatische tote Gemengteile.[1]

R. Rieke und *O. Wiese*[2] unterscheiden Kalk und Magnesit durch Anfärben der geglühten Probe mittels p-Nitrobenzolazoresorzin;[3] hiebei wird Kalk braungelb, Magnesia dunkelolivgrün.

Eine Unterscheidung von Kalkspat und Dolomit, also der nicht zerstörten Karbonate, in kaustisch gebranntem Magnesit gelingt durch Antüpfeln oder Bespritzen der Probe (gleichgültig ob Körner oder Fläche) mit Indikatoren, z. B. Phenolphthalein oder Thymolphthalein, wobei die durch das vorhergegangene Glühen aktiv gewordenen Erden rot bzw. blau angefärbt werden. Magnesitspat dissoziiert bei 420°, während Kalkspat und Dolomitspat erst bei 700 bis 900° Kohlensäure abgeben und Calciumoxyd hinterlassen. Der Magnesiumnachweis in kaustischem Magnesit ist demnach mit Phenolphthalein schon durchführbar, wenn Kalkspat und Dolomitspat noch inaktiv sind. Der kaustisch gebrannte Magnesit verfärbt sich rotviolett, die schädlichen Bestandteile bleiben von sich aus ungefärbt und erhalten nur eine akzessorische Anfärbung von Magnesiastäubchen und Indikator.

In kaustischem Magnesit ist aber das Calcium zum Teil schon als aktives CaO vorhanden und dieses reagiert so wie die Magnesia mit Phenolphthalein oder Thymolphthalein unter Rot- bzw. Blaufärbung; infolgedessen erschien es wünschenswert, eine Anfärbung zu suchen, die es gestattet, das als Calciumoxyd vorhandene Calcium (Aktivkalk) allein festzustellen. Dies gelingt bei Verwendung einer Puffersubstanz, die das p_H der aktiven Magnesia so weit herabsetzt, daß Thymolphthalein (Umschlagsintervall: $p_H = 9{,}1 — 10{,}5$) mit der Magnesia nicht mehr, wohl aber noch mit dem Aktivkalk reagiert. Ein geeigneter Puffer ist Ammoncitrat oder eine Lösung von Zitronensäure, die mit Ammoniak (in einem gesonderten Ansatz) gegen Alizarin auf Rotviolett neutralisiert wird. Thymolphthalein gibt mit in Wasser aufgeschlemmter Magnesia eine Blaufärbung, desgleichen mit Kalkmilch und Kalkwasser. Werden aber Aufschlemmungen von MgO oder CaO mit Ammoncitrat versetzt, so tritt der Umschlag Farblos nach Blau nur mehr beim Kalk auf.

Daraus ergibt sich die folgende Schnellmethode zur Betriebskontrolle: Kaustischer Magnesit, der Aktivkalk enthält, wird auf einem Uhrglas oder auf einem Objektträger mit wenigen Tropfen $^1/_3$ n-Ammoncitratlösung befeuchtet und darnach mit Thymolphthalein angetüpfelt. Nach

[1] *F. Hönig-Hönigsberg*: Mündliche Mitteilungen.

[2] *R. Rieke* und *O. Wiese*: Ber. Dtsch. keram. Ges. **3**, (1928).

[3] Vgl. *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 262.

einigen Sekunden erscheinen die CaO-Körner blau und können ausgezählt werden. Mit Hilfe des Mikroskops können noch Körner von 0,05 mm Durchmesser sicher erfaßt werden, da die gepufferte Reaktion sehr scharf verläuft. Unter diesen Bedingungen reagieren Kalkspat und Dolomit nicht. Man kann diese Art des Nachweises dazu verwenden, um auch in ganz kleinen Probemengen eine sichere Unterscheidung zwischen Calciumoxyd und Calciumcarbonat zu treffen.[1]

Eine weitere Frage ist die Beurteilung von Sintermagnesit auf seinen Gehalt an kaustischen Anteilen (CaO und MgO). Der Kalk, der im totgebrannten Magnesitsinter nur als Oxyd oder als Silikat oder als Ferrit enthalten ist, reagiert als CaO mit Ammoncitrat und Thymolphthalein wie in kaustisch gebrannter Magnesia. Die Summe von MgO und CaO ist nach Bespritzen mit Phenolphthalein sichtbar. Dabei zeigt sich unter dem Mikroskop, daß unvollständig versinterte Körner von MgO die Rotfärbung in Form winziger Ausblühungen annehmen.

Da die Sinter je nach ihrer Brenntemperatur eine größere oder kleinere Aktivität besitzen oder mit der Zeit der Lagerung wiedergewinnen, können die Lagerzeiten von Sintermagnesiten und die Eignung zu weiterer Verarbeitung ebenfalls mit Hilfe dieser Reaktionen untersucht werden.

Zusammenfassung.

In kaustisch gebranntem Magnesit läßt sich als schädlicher Bestandteil enthaltenes Calciumoxyd durch eine Anfärbungsreaktion erkennen, die darauf beruht, daß man mit Ammoncitrat und Thymolphthalein antüpfelt, wodurch die Calciumoxydkörner blau angefärbt werden und ausgezählt werden können.

Summary.

Calcium oxide, when being present in caustic (burned) magnesite as an injurious constituent, can be recognized with the help of a dyeing reaction which consists in a spot test made on the sample directly, by means of ammonium citrate and thymolphthalein. As a result, the grains of calcium oxide are dyed blue and can be counted.

Résumé.

On peut déceler la chaux vive, qui se trouve comme impurification nuisible dans la magnésite caustique calcinée par une réaction colorante, basant sur une réaction de tache avec du citrate d'ammonium et thymolphthaléine. Les grains de chaux vive acceptent une couleur bleue, permettant de les compter.

[1] Die maßanalytische Bestimmung des Kalkes im kaustischen Magnesit gelang leider nicht, da ein scharfer Endpunkt der Titration nicht erzielt werden konnte, gleichgültig, ob die mit Ammoncitrat gepufferte MgO-CaO-Milch mit HCl und Thymolphthalein auf den Umschlag Blau-Farblos titriert wurde oder ob die ungepufferte MgO-CaO-Milch, mit dem Indikator versetzt, mit Ammoncitrat titriert wurde.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke*.

Ein Universalapparat für mikroanalytische Zwecke.

(Zum Trocknen von Mikrogefäßen und Niederschlägen sowie zum Eindampfen bzw. Abrauchen von Flüssigkeiten.)

Von

F. Hecht.

(Eingegangen am 10. Januar 1938.)

In der Abbildung ist ein Apparat dargestellt, der sich für verschiedene mikroanalytische Operationen eignet.

In einen Holzblock H von der Gestalt eines Pyramidenstumpfes ist ein unten offenes Gefäß G aus Jenaer Glas von 5 cm Durchmesser eingepaßt, dessen unterer Teil Zylinderform aufweist. An seinem oberen, schwach konisch verlaufenden Rand ist es umgefaltet und geht in einen tiegelförmigen Teil T über, der — zwischen der äußeren und der inneren Glaswand — von einem konischen Kupferblechmantel M in Gestalt eines Tiegels ohne Boden umschlossen ist. Dieser auf T passende Kupferring wird durch einen elektrischen Widerstand von bestimmter Dimensionierung geheizt, dessen Drahtwindungen W sich innerhalb eines Nickelblechs B befinden. Die Stromzuführung L verläuft im Innern des Glaskörpers G und des Holzblocks H nach außen zu den elektrischen Steckhülsen St. Drahtspiralen halten G in seiner Lage fest. Der leere Raum zwischen dem Glasmantel G und dem Nickelblech B, bzw. unterhalb von B, wird

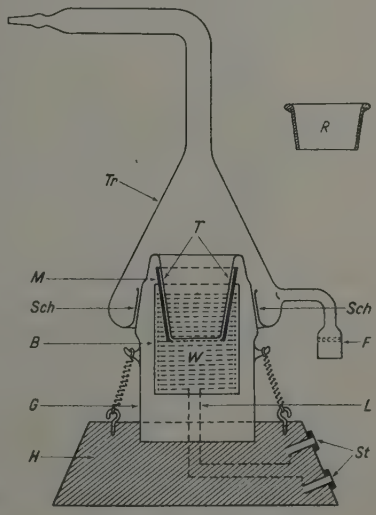

Abb. 1.

mit ausgeglühtem Asbest gefüllt, um eine gleichmäßige Verteilung der Wärme zu erzielen. In 1 cm Abstand von der oberen Ebene des Holzblocks bildet ein (nicht gezeichneter) Asbestring den Abschluß nach unten und verhindert so eine Berührung der Asbestfüllung mit dem Holz. Ein auf den oberen Teil von *G* aufgeschliffener Schutztrichter *Tr* aus Jenaer Geräteglas, an dessen eine Seite ein Staubfilter *F*[1] angeschmolzen ist, gestattet das Darüberleiten staubfreier Luft über die zu trocknenden Tiegel (Becher) und Filterstäbchen. Die Schliffe sind in der Abbildung mit *Sch* bezeichnet. Zwischen die Wasserstrahlpumpe und den Apparat wird eine Sicherheitsflasche eingeschaltet, die durch Öffnen eines Hahnes das Einströmen von Luft durch ein Glasrohr und somit ein Aufheben der Saugwirkung ermöglicht. Der Apparat wird durch Steckkabel über einen passenden Zusatz-Regulierwiderstand[2] mit der elektrischen Lichtleitung verbunden. Dieser wird empirisch für verschiedene Temperaturen geeicht, sodaß man bequem wechselnde Trockentemperaturen einstellen kann. Die Eichung kann in einfacher Weise mit Hilfe von „Kurzthermometern" erfolgen, die man in *T* einbringt. Das Erhitzen auf die gewünschte Temperatur führt man in der Weise aus, daß der Regulierwiderstand anfangs einige Minuten lang in die Stellung für die höchste erreichbare Temperatur gebracht und erst dann auf die der beabsichtigten Temperatur entsprechende Marke eingestellt wird. Der Trichter sitzt in der Wärme vollkommen dicht auf, läßt sich aber schon innerhalb weniger Minuten nach Abstellen der Heizung von dem unteren Teil des Apparates leicht abheben. Da die Mikrogeräte nur mit Glas und mit von Staub befreiter Luft in Berührung kommen, ist die Möglichkeit von Verunreinigungen irgendwelcher Art weitgehend ausgeschlossen.

Der Apparat eignet sich jedoch nicht nur als Trockenvorrichtung, sondern auch zum Eindampfen von Flüssigkeiten in Mikrobechern oder -tiegeln. Aus der Abbildung ist ein Glasring *R* ersichtlich, der in die Mündung von *T* eingesetzt wird und je nach seinem Innendurchmesser verschieden große Tiegel oder Becher aufnehmen kann. Die Temperatureinstellung erfolgt wieder mit Hilfe des Widerstandes. Dadurch, daß die in dem Ring sitzenden Gefäße sich gewissermaßen in einem Luftbad befinden, ist es auch möglich, Flüssigkeiten ohne Gefahr des Spritzens zum gelinden Sieden zu erhitzen. Der über die Oberfläche der Flüssigkeit streichende Luftstrom beschleunigt bekanntlich die Verdampfung sehr, wozu ferner der Umstand beiträgt, daß z. B. wäßrige Lösungen in Porzellantiegeln ohne weiteres bis 95° erhitzt werden können. Bei Wasser-

[1] Jenaer Glasnutsche 30a G 3, die zur Hintanhaltung allzu rascher Verschmutzung der Filterplatte in ihrem „Kopfteil" mit Watte gefüllt wird.

[2] Die Herstellerfirma P. Haack liefert auch einen zu dem Apparat passenden Schiebewiderstand.

bädern ist dies kaum möglich. Selbstverständlich geht auch das Eindampfen völlig staubsicher vor sich.

Des weiteren ist der Apparat zum gefahr- und verlustlosen Abrauchen von Schwefelsäure in Mikrogefäßen zu verwenden, ebenso aber auch für *makro*-analytische Zwecke (Abrauchen in Platintiegeln). Dies wird vor allem durch die Luftbadwirkung erreicht. Obwohl es bei genügend starkem Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe kaum je zu einer Kondensation von Schwefelsäure innerhalb des Schutztrichters *Tr* kommt, ist dessen Randfalte doch auf der dem Filter *F* gegenüberliegenden Seite etwas vertieft, sodaß sich allfällige Kondensate an dieser Stelle ansammeln, ohne *F* zu verunreinigen. Aufsetzen eines Schutztrichters *ohne* Staubfilter *F* ermöglicht es, das Abrauchen oder Eindampfen unter stark vermindertem Druck, also bei niedrigeren Temperaturen, vorzunehmen. Selbstverständlich erfordert dies wiederum eine entsprechende Eichung des Widerstandes. Man kann auf diese Weise auch Substanzen im Vakuum bei höherer Temperatur *trocknen*.

Ein besonderer Vorteil ist der, daß der Apparat ebenso wie das Wasserbad für mikroanalytische Zwecke nach *W. Reich-Rohrwig*[1] in jedem Raum aufstellbar und betriebsfähig ist, der über keinen Abzug verfügt und in dem sich allenfalls auch Waagen befinden, da jede Verunreinigung der Luft durch Säuredämpfe vollkommen vermieden wird. Mit dem genannten mikroanalytischen Wasserbad hat der beschriebene Universalapparat auch den Vorzug gemein, der Laboratoriumsluft nicht fortwährend Wasserdampf zuzuführen, was für die Haltbarkeit des Deckenbelages des Laboratoriumsraumes nicht ohne Bedeutung ist.[2] Ebenso kommt eine Absorption von Verbrennungsgasen durch die einzudampfenden Flüssigkeiten, wie dies bei gasgeheizten Wasserbädern der Fall ist, nicht in Frage. Bekanntlich ist eine derartige Absorption bei mikroanalytischen Schwefel- oder Sulfatbestimmungen sehr störend.

Der Apparat wird von der Firma P. Haack, Wien IX., für Netzspannungen von 110 oder 220 Volt hergestellt und ist von ihr zum gesetzlichen Schutz angemeldet worden.

Zusammenfassung.

Es wird ein elektrisch geheizter Apparat beschrieben, der in einfacher Weise das Trocknen von Mikrobechern (oder -tiegeln) und Filterstäbchen mit oder ohne Niederschläge unter Darüberleiten staubfreier Luft gestattet. Die Temperatur wird mittels eines empirisch geeichten Schiebewiderstandes eingestellt. Der Apparat ist jedoch auch zum raschen Eindampfen oder Abrauchen von Flüssigkeiten (auch Schwefelsäure) in den genannten

[1] *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochemie **12**, 189 (1933).

[2] Erfahrungsgemäß beginnt das sehr unangenehme Abfallen dieses Belages stets zuerst über dem Abzug, in welchem die Wasserbäder aufgestellt sind.

Mikrogefäßen verwendbar. Durch Auswechseln eines aufgeschliffenen Schutztrichters gegen einen Schutztrichter ohne Staubfilter ist es möglich, das Eindampfen bzw. Abrauchen auch bei geringem Druck vorzunehmen oder aber Substanzen im Vakuum zu trocknen. Da jede Verunreinigung der Laboratoriumsluft durch Säure-, aber auch Wasserdämpfe vermieden wird, kann der Universalapparat ohne weiteres in einem Raum aufgestellt werden, der über keinen Abzug verfügt und in dem sich analytische bzw. mikrochemische Waagen befinden.

Summary.

An apparatus furnished with electric heating is described, which allows, in a simple way, to dry micro-beakers (or crucibles) and filter sticks, both carrying precipitates and empty, in a stream of dust-free air. Temperature is controlled by means of a slide resistor empirically gauged. The apparatus, however, can also be used for quickly evaporating liquids (sulphuric acid included) in the micro vessels mentioned. The ground-joint protective funnel having been replaced by another funnel without dust filter, the evaporation can be performed even at low pressure, or substances be dried in a vacuum. Since contamination of laboratory air, both by acid fumes and water vapours, is entirely avoided by using the universal apparatus described, this apparatus can be set up, without special precautions, in a room which is not equipped with a fume cupboard and where analytical or microchemical balances are installed.

Résumé.

L'auteur décrit un appareil à chauffage électrique, permettant le séchage à l'air chaud de micro-gobelets (ou micro-creusets) et de baguettes à filtrer avec ou sans précipité. La température est réglée à l'aide d'une résistence, étalonnée empiriquement. On peut aussi employer cet appareil, pour concentrer ou évaporer rapidement des liquides (même de l'acide sulfurique) dans les micro-vases mentionnés. La concentration et l'évaporation de ces liquides, ainsi que le séchage à vide de différentes substances est même possible à une pression basse, en échangeant un entonnoir-protecteur, fixé au vase. Comme la contamination de l'air du laboratoire, où l'on travaille par des vapeurs d'acide ou d'eau n'est pas à craindre, on peut mettre cet appareil universel dans une pièce, où il n'y a pas de hotte, même dans une pièce, où se trouvent des balances de précaution et des balances microchimiques.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky.*

Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (IV).

Von

O. Frehden und **K. Fürst.**

(Eingegangen am 15. Januar 1938.)

Nachweis von Chloroform.

Bekanntlich sind im Chloroform $CHCl_3$ die drei Chloratome reaktionsfähig, was in einer Reihe von Umsetzungen zum Ausdruck kommt. Bei der Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart von Lauge findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine energische Reaktion statt,[1] nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + 4\,NaOH + NH_3 \rightarrow NaCN + 3\,NaCl + 4\,H_2O.$$

Da nun Cyanide bzw. Blausäure durch Einwirkung auf ein Gemisch von Kupferacetat und Benzidinacetat an einer Blaufärbung mit großer Empfindlichkeit nachweisbar sind[2] und dieser Nachweis sich nach *F. Feigl*[3] auch in Form einer Tüpfelreaktion durchführen läßt, versuchten wir, auf die Umsetzung von Chloroform mit Alkali und Ammoniak einen neuen Nachweis von Chloroform zu begründen. Es zeigte sich, daß sich dieser Nachweis mit einem Tropfen einer $CHCl_3$-Lösung auch in Form einer Tropfenreaktion mit befriedigender Empfindlichkeit durchführen läßt.

An Stelle des Benzidins kann auch das noch empfindlicher reagierende 2,7-Diaminofluoren nach *J. Schmidt* und *W. Hinderer*[4] verwendet werden.

[1] *Richter-Anschütz*: Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 12. Aufl., 1. Band, Leipzig 1928, S. 317.

[2] *J. Moir*: Chem. News **102**, 17 (1910); Chem. Ztrbl. **1910** II, 688. — *C. Pertusi* und *E. Gastaldi*: Chem.-Ztg. **37**, 609 (1913). — *A. Sievert* und *A. Hermsdorff*: Ztschr. angew. Chem. **34**, 3 (1921).

[3] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 289.

[4] *J. Schmidt* und *W. Hinderer*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 87 (1932).

Ausführung: In einem Mikrotiegel[1] werden einige Tropfen der Probelösung mit zwei Tropfen 20%iger Natronlauge und einem Tropfen konz. Ammoniak einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann ein Tonsplitterchen zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 20%iger Schwefelsäure angesäuert, der Mikrotiegel mit einem an einem kleinen Uhrglas angelegten feuchten Reagenspapier bedeckt und durch vorsichtiges Erwärmen die Blausäure ausgetrieben. Durch die Berührung mit der Blausäure wird das Reagenspapier je nach der Cyanidmenge licht- oder dunkelblau gefärbt.

Erfassungsgrenze: 40 γ Chloroform bei Anwendung von Kupferacetat-Benzidin-Papier;
16 γ Chloroform bei Anwendung von Kupferacetat-Diaminofluoren-Papier.

Reagenzien:
1. 20%ige Natronlauge;
2. konz. Ammoniak;
3. 20%ige Schwefelsäure;
4. Blausäure-Reagenspapier. Imprägniert mit:
   a) Lösung von 2,86 g Kupferacetat im Liter mit Lösung von 475 ccm gesättigter Benzidinacetatlösung und 525 ccm Wasser, zu gleichen Teilen vor Gebrauch gemischt.
   b) Die oben angeführte Kupferacetatlösung mit einer gesättigten Lösung von 2,7-Diaminofluoren in 50% Alkohol zu gleichen Teilen vermischt.

Zusammenfassung.

Aus Chloroform entsteht durch Einwirkung von Natronlauge und Ammoniak Alkalicyanid. Dieses läßt sich nach Ansäuern durch Einwirkung der Blausäure auf ein Reagenspapier, das mit einem Gemisch von Kupferacetat und Benzidinacetat bzw. Kupferacetat und alkoholischer 2,7-Diaminofluorenlösung imprägniert ist, an einer Blaufärbung erkennen. Auf diese Weise sind 40 γ bzw. 16 γ Chloroform nachweisbar.

Summary.

Chloroform, when being treated with sodium hydroxide and ammonia, gives alkali cyanide. The latter is recognized after acidification by the blue colour due to the reaction which hydrocyanic acid gives with a mixture of either copper acetate and benzidine acetate, or copper acetate and an alcoholic solution of 2,7-diaminofluorene. In this way, 40 and 16 γ chloroform, respectively, can be detected by drop reactions.

[1] Sehr geeignet ist auch die Verwendung eines von *F. Feigl* zum Nachweis flüchtiger Verbindungen empfohlenen Apparats. (Vgl. *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 139.)

Résumé.

Sous l'influence d'une solution de soude caustique et d'ammoniaque, le chloroforme se transforme en cyanure d'alcali, qu'on peut déceler, après avoir acidulé, par la coloration bleue d'un papier à réactions chimiques, imprégné d'un mélange d'acétate de cuivre et d'acétate de benzidine (ou d'acétate de cuivre et d'une solution alcoolique de 2,7-diaminofluorène), si on l'expose à de l'acide hydrocyanique. De cette manière on peut déceler 40 γ (ou 16 γ) de chloroforme.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Cernăuți.

Beiträge zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Quecksilbers.

Von

N. D. Costeanu.

(Eingegangen am 17. Januar 1938.)

Quecksilberverbindungen sind zufolge ihres häufigen Auftretens nicht nur in laufenden Laboratoriumsarbeiten, sondern auch in der Industrie, in der Medizin, in der Toxikologie usw. oft Gegenstand der Spurensuche und für viele Zwecke ist auch eine schnelle Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen wünschenswert.

In verschiedenen früheren Arbeiten[1] habe ich eine Methode zur Bestimmung mineralchemischer Elemente angegeben, die darauf beruht, Tüpfelreaktionen auf mit Reagenzien oder Probelösungen getränkten Filterpapieren auszuführen und aus dem Farbton und der Farbintensität der gebildeten Tüpfelflecke auf den Gehalt der untersuchten Lösung zu schließen.

Der im folgenden beschriebene mikrochemische Nachweis des Quecksilbers beruht auf der Bildung verschiedener Färbungen, die mit der Merkuro- oder Merkurilösung getränkte Filterpapiere beim Aufbringen von Tropfen verschiedener Reagenzien liefern. Als Reagenzien wurden überprüft: Stannochlorid, Goldchlorid, Natriumcarbonat, Ammoniak, Jodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffwasser usw. Von allen diesen zeigt Jodwasserstoffsäure die besten Ergebnisse.

So erhaltene Farbflecke vergleicht man mit den bei einer Vergleichsreihe erhaltenen Farbflecken, die mittels Lösungen von Merkuri- oder Merkurosalzen bekannter Konzentration hergestellt wurden. Wird in der Vergleichsreihe ein Farbfleck gleicher Intensität und Farbe gefunden wie der mit der Probelösung erhaltene, so kann man auf den Gehalt an Quecksilber in dieser Lösung schließen und zugleich angeben, ob Merkuri- oder Merkuroverbindungen vorgelegen sind.

[1] *N. D. Costeanu*: Bull. Soc. chim. France **3**, 1527 (1936); **4**, 1800 (1937); Journ. Pharmac. Chim. **25**, 101 (1937); Bodenkunde und Pflanzenernährung **4**, 49 (1937).

Diese Methode ist vorteilhaft und empfehlenswert zum Nachweis und zur Bestimmung des Quecksilbers in sehr kleinen Mengen und benötigt:

1. Vergleichslösungen mit bestimmtem Gehalt an Quecksilber.
2. Filterpapier.
3. Jodwasserstoffsäure.

Vergleichslösungen: Man löst 5,240 g chemisch reines Merkurichlorid in einem Liter Wasser. Diese Lösung enthält 4 mg Hg im Kubikzentimeter. Aus dieser Lösung lassen sich durch entsprechendes Verdünnen Lösungen mit kleinerem Gehalt an Hg bereiten, so daß man z. B. folgende Reihe erhält:

Lösung I: 4 mg Hg im Kubikzentimeter,
„ II: 3 „ „ „ „ „
„ III: 2 „ „ „ „ „
„ IV: 1 „ „ „ „ „
„ V: 0,5 „ „ „ „ .

Natürlich kann man auch Lösungen anderer Konzentrationen herstellen.

Mit jeder dieser Vergleichslösungen werden Stücke von Filterpapier gut und gleichmäßig getränkt, und nachher an der Luft oder im Trockenschrank getrocknet.

Derart erhält man fünf Streifen Vergleichspapiere, entsprechend den fünf Vergleichslösungen.

Reagens: Schwefelwasserstoff wird unter häufigem Rühren in ein Gemisch von gepulvertem Jod in Wasser eingeleitet; nach Verschwinden des Jods wird vom Schwefel abfiltriert. Die klare Jodwasserstoffsäurelösung wird zum Verjagen des Schwefelwasserstoffüberschusses erwärmt.

Die derart gereinigte Lösung soll mit Bleilösungen gelbe Niederschläge geben. Ein schwarzer Niederschlag zeigt Schwefelwasserstoff an, zu dessen Entfernung die Lösung neuerlich erwärmt werden muß.

Das Reagens zersetzt sich allmählich unter dem Einfluß der Luft und des Lichtes und scheidet Jod aus. Es kann aber durch neuerliche Behandlung mit Schwefelwasserstoff regeneriert werden.

Vergleichsreihe: Mit einem Tropfröhrchen wird je ein Tropfen des Reagens auf jeden der fünf Streifen Vergleichspapier gebracht. Es bildet sich sofort ein runder Fleck, dessen Ränder rot-gelblich gefärbt sind, während seine Mitte farblos bleibt. Das in den Poren gebildete Quecksilberjodid verursacht diese Färbung. Die Farbintensität ist bei den mit der Vergleichslösung I getränkten Filterpapieren am kräftigsten und wird bei den mit den schwächeren Lösungen getränkten Vergleichsstreifen immer blasser.

Nach ihrer Farbintensität geordnet ergeben diese Farbflecke eine Vergleichsreihe, die den fünf Vergleichslösungen bekannten Hg-Gehaltes entsprechen (Abb. 1).

Aus der Abbildung sind die Unterschiede im Ausfall der HgJ_2-Bildung deutlich ersichtlich, obwohl die Reproduktion der Vergleichsreihe weder genau die Nuancen der Farbflecke noch ihre Intensität wiedergeben kann, so daß diese Unterschiede zwischen den einzelnen Farbflecken nicht genügend bemerkbar sind.

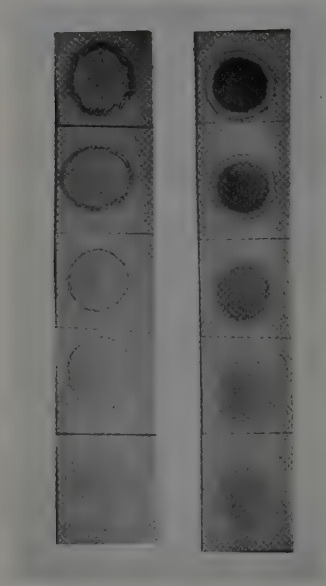

Abb. 1. Vergleichsreihen.

Nach einiger Zeit verfärbt sich der innere Teil des Farbfleckes gelb; der rötliche Kranz (Merkurijodid) bleibt aber bei den Farbflecken der ersten drei Lösungen bestehen.

Empfindlichkeit der Reaktion: Durch Vermessen der Oberfläche des mit der Vergleichslösung V (0,5 mg Hg/ccm) getränkten Filterpapiers, aus dem Volumen der bei der Tränkung verbrauchten Lösung und aus der Oberfläche eines einzelnen Farbfleckes läßt sich errechnen, daß die einem Farbfleck entsprechende Flüssigkeitsmenge 0,005 mg Hg enthält.

Man kann also mit dieser Methode noch 0,005 mg Hg nachweisen und bestimmen.

Zum Nachweis von Merkuroverbindungen wird eine Vergleichsreihe mit Merkuronitrat hergestellt. Die in diesem Falle erhaltenen, sehr schönen Farbflecke haben grün-gelbliche Ränder infolge des gebildeten Merkurojodids (Abb. 1).

Ausführung: Die zu untersuchende Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen konzentriert oder verdünnt und nachher gut durchgemischt. Mit dieser Lösung tränkt man *sorgfältig* ein Stück Filterpapier, das nachher an der Luft oder im Trockenschrank getrocknet wird.

Auf dieses so vorbereitete Filterpapier wird ein Tropfen Reagens gebracht, um einen Farbfleck zu erzeugen.

Ebenso wird je ein Tropfen desselben Reagens auf die Vergleichsstreifen gebracht, um eine frische Vergleichsreihe zu erhalten. Man stellt dann durch Vergleich fest, welcher Farbfleck der Vergleichsreihe mit dem der zu untersuchenden Lösung identisch ist. Der Hg-Gehalt der entsprechenden Vergleichslösung je Kubikzentimeter ist ja bekannt und zeigt somit den Hg-Gehalt im Kubikzentimeter der untersuchten Lösung an.

Beispiel: Einwaage: 50 mg Bleisalz mit sehr kleinem Hg-Gehalt. Nach Entfernung des Bleis wird das Quecksilber in Chlorid übergeführt und hierauf in 0,5 ccm Wasser gelöst. Mit dieser Lösung erhält man einen Farbfleck, der mit dem der Lösung V der Vergleichsreihe identisch ist. Der Hg-Gehalt ist somit zu 0,5 mg je Kubikzentimeter festgestellt. Das Volumen der in Arbeit genommenen Lösung ist 0,5 ccm, somit enthält sie 0,25 mg Hg. Der Gehalt des Bleisalzes an Quecksilber beträgt demnach 0,50%.

Mit der beschriebenen Methode kann man auf das genaueste Merkuro- von Merkuriverbindungen unterscheiden.

Auch die Makrobestimmung des Quecksilbers ist mit dieser Methode möglich, aber in diesem Falle muß man das Volumen der Quecksilbersalzlösung auf 100 oder 1000 ccm verdünnen, um Farbflecke zu erhalten, die mit denen der Vergleichsreihe verglichen werden können.

Zusammenfassung.

Filterpapier wird mit Lösungen bekannten Gehaltes an Merkuro- oder Merkurisalzen getränkt und nachher getrocknet. Beim Aufbringen von Tropfen einer Jodwasserstofflösung erhält man verschieden gefärbte Farbflecke, die nach ihrer Farbintensität geordnet, eine Vergleichsreihe geben.

Ebenso wird Filterpapier mit der zu untersuchenden Lösung getränkt und ein Tropfen Jodwasserstofflösung aufgetragen. Dann sucht man einen mit dem erhaltenen Farbfleck übereinstimmenden in der Vergleichsreihe auf und bestimmt derart einerseits den Hg-Gehalt der untersuchten Lösung, während anderseits festgestellt wird, ob das Quecksilber als Merkuro- oder Merkuriverbindung vorliegt.

Summary.

Filter paper is imbibed with solutions containing known quantities of mercurous or mercuric salts, and subsequently dried. On adding drops of a hydroiodic acid solution one obtains coloured spots of different intensity. The spots are arranging according to their colour intensity, thus giving a standard scale.

Filter paper is imbibed, in the same way, with the unknown solution, and one drop of the hydroiodic acid solution is put upon it. Then, a coloured

spot which is identical with the spot produced by the unknown, is chosen from the standard scale. Thus, not only the mercury content of the unknown solution is determined but it is also ascertained reliably if mercury is present as a mercurous or mercuric compound.

Résumé.

On plonge dans des solutions de sels mercureux ou mercuriques de concentrations connues, des tranches de papier filtre qu'on sèche ensuite à l'air. Puis, on laisse tomber sur chaque tranche une goutte d'acide iodhydrique. Il en résulte de suite des tâches differemment colorées qui classifiées selon leur intensité, forment une échelle étalon.

On imbibe de même un morceau de papier filtre de la solution d'éssai. La tâche qui en résulte par la réaction de l'acide iodhydrique comparée à l'échelle étalon indique d'une part la quantité de mercur de la solution d'éssai et d'autre part, si le sel est mercurique ou mercureux.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden.

Von

G. Beck.

(Eingegangen am 17. Januar 1938.)

In den letzten Jahren sind in der wenig unterschiedlichen Chemie der seltenen Erden einige individuelle Züge herausgearbeitet worden. Neben den höherwertigen Stufen des Cers (Praseodym und Terbium scheinen nur Superoxyde zu bilden) hat man die zweiwertigen Stufen des Samariums, Europiums und Ytterbiums gefunden. Von diesen bildet das Europium die beständigste dieser Verbindungsart, was eine relativ rasche Abtrennung dieses Elements von den übrigen Erden ermöglicht. *N. H. McCoy*[1] hat darauf fußend eine jodometrische Bestimmungsmethode für Europium ausgearbeitet.

Es ist naheliegend, diese Eigenschaften des Europiums für seinen Nachweis in seltenen Erdgemischen auszunutzen, speziell durch die Reduktionsprobe gegenüber Kakothelin. In einer früheren Arbeit[2] wurde gezeigt, daß Kakothelin von den niederen Oxydationsstufen der Metalle Titan, Zinn, Vanadin, Niob, Molybdän, Wolfram, Uran und Rhenium zu einem violetten Farbstoff reduziert wird. An einem Oxyd mit über 90% Europium, das mir Prof. *Tomaschek* in Dresden freundlichst überließ, konnte ich die früher schon vermutete Reaktion zwischen zweiwertigem Europium und Kakothelin bestätigt finden. Die violette Farbe verschwindet hier bald bei längerer Dauer der Reduktion. Alle andern seltenen Erden geben die Reaktion nicht, sofern sie in genügend reiner Form vorliegen. Selbst Ytterbium, dessen zweiwertige Stufe allerdings wenig beständig ist, gibt nach Reduktion mit Zink und Salzsäure auf Zusatz von Kakothelin keine Violettfärbung, und auch wenn man es schon zu Anfang hinzufügt, wird die Reaktion nicht deutlich. Das mag daran liegen, daß das zweiwertige Ytterbium in stark saurer Lösung unter Wasserstoffentwicklung sofort in die dreiwertige Stufe übergeht.

[1] *N. H. McCoy*: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1577 (1936).
[2] *G. Beck*: Mikrochim. Acta **2**, 288 (1937).

Die Erfassungsgrenze für Europium beträgt, falls man Kakothelin von Anfang zugibt, 3 γ/ccm. In fast allen üblichen Handelspräparaten der Gruppe der Ceriterden findet man mit Kakothelin Spuren von Europium, am wenigsten in Lanthan-, Cer- und Praseodympräparaten, am meisten in technischen Didymverbindungen. Hingegen erwies sich ein als 100%ig bezeichnetes Samariumoxyd der Firma Th. Schuchardt in Görlitz als europiumfrei.

Es wurde, da Europium(II)-sulfat isomorph ist mit Baryt, ein Schwerspat von *Trachsellauenen* (Lauterbrunnental) auf Europium untersucht. Der fein pulverisierte Baryt wurde mit 3%iger Sodalösung gekocht, sodaß das Bariumsulfat möglichst unangegriffen blieb. Dann wurde ausgewaschen, der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen und mit Ammoniak gefällt. Dieser durch Ferrihydroxyd gelb gefärbte Niederschlag wurde mit Natronlauge ausgekocht, um Aluminium und die Säuremetalle Vanadin, Molybdän, Niob, Wolfram und Rhenium, die ebenfalls mit Kakothelin reagieren würden, zu entfernen. Der Rückstand von Ferrihydroxyd und Begleitern wurde in Salzsäure gerade gelöst, mit Oxalsäure gefällt, abfiltriert und geglüht. Der geringe Rückstand, in Salzsäure gelöst, gab mit Zink und Kakothelin schöne Violettfärbung. Titan konnte mit Wasserstoffsuperoxyd nicht nachgewiesen werden. Ebenso war Zinn abwesend. Die Reaktion war also für Europium schlüssig. Aus 2,6 kg Baryt wurden 20 mg Europiumoxyd erhalten.

Herrn Prof. Dr. *R. Tomaschek* möchte ich für die Überlassung von Europiumoxyd meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Zweiwertige Europiumsalze reduzieren Kakothelin zu einem violetten Farbstoff, analog wie die niederen Oxydationsstufen von Titan, Zinn, Vanadin, Niob, Molybdän, Wolfram, Uran und Rhenium. Man kann diese Reaktion zum spezifischen Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden benutzen. Die Erfassungsgrenze des Europiumnachweises beträgt 3 γ/ccm, wenn man die Reduktion mit Zink und Salzsäure in Gegenwart von Kakothelin durchführt.

Summary.

Bivalent europium salts, in analogy with the low oxidation steps of titanium, tin, vanadium, columbium, molybdene, tungsten, uranium, and rhenium, reduce cacotheline to a violet dyestuff. This reaction can be used for the specific detection of europium in mixtures of rare earths. The limit of identification of this test for europium is 3 γ/ccm. if the reduction is carried out with the help of zinc and hydrochloric acid in the presence of cacotheline.

Résumé.

Les sels d'europium bivalents réduisent la cacothéline à un principe colorant violet, de même que les premiers degrés d'oxydation du titane, de l'étain, du vanadium, du niobium, du molybdène, du tungstène, de l'urane et du rhénium. On peut employer cette réaction pour l'identification de l'europium dans un mélange de terres rares. On peut déceler 3 γ d'europium dans 1 ccm., si la réduction est produite par l'addition du zinc et de l'acide chlorhydrique, en présence de cacothéline.

Aus dem Institut der seltenen Metalle, Odessa.

Über einen empfindlichen katalytischen Nachweis von Niob und Tantal.

Von

A. S. Komarowsky und **M. J. Schapiro.**

(Eingegangen am 5. Februar 1938.)

Es ist bekannt, daß Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd zu Tetrathionat oxydiert wird gemäß der Gleichung:

$$2\,S_2O_3'' + H_2O_2 + 2\,H^{\cdot} = S_4O_6'' + 2\,H_2O.$$

Die Reaktion zwischen Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd nimmt aber einen von diesem normalen Verlauf abweichenden Weg, wenn, wie durch die Untersuchungen von *E. Abel*[1] bewiesen wurde, die Umsetzung in Anwesenheit von Molybdänsäure stattfindet: Thiosulfat wird dabei nicht zu Tetrathionat, sondern zu Sulfat oxydiert nach der Gleichung:

$$S_2O_3'' + 4\,H_2O_2 = 2\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 3\,H_2O.$$

Für diese letztere Umsetzung genügen schon Spuren von Molybdänsäure, die durch Wasserstoffsuperoxyd in Permolybdänsäure übergeführt wird und als Folge Thiosulfat zu Sulfat oxydiert unter Rückbildung von Molybdänsäure, die dann neuerdings Permolybdänsäure bildet. Eine ähnliche katalytische Einwirkung auf den Verlauf der Reaktion zwischen Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd verursachen, wie *F. Feigl*[2] gezeigt hat, auch andere Persäurebildner, z. B. Wolframsäure, Vanadate, Zirkon-, Thor- und Titansäure; von diesen Verbindungen genügen gleichfalls sehr geringe Mengen, um Sulfatbildung aus Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd zu bewirken.

Es war vorauszusetzen, daß dasselbe Verhalten auch die Erdsäuren, die zur Bildung von Persäuren befähigt sind, zeigen, d. h. daß in Anwesenheit dieser Persäurebildner die Oxydation des Thiosulfats durch Wasserstoffsuperoxyd zur Bildung von Sulfat führen werde. Diese Voraussetzung wurde durch unsere Versuche bestätigt.

[1] *E. Abel*: Monatsh. Chem. **34**, 821 (1913); Ztschr. Elektrochem. **19**, 480 (1913).

[2] *F. Feigl*: Ztschr. angew. Chem. **44**, 741 (1931); vgl. auch *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 104.

Die Reaktion auf Niob und Tantal wurde nach *F. Feigl*[1] ausgeführt, der ein Gemenge von Natriumthiosulfat, Wasserstoffsuperoxyd, Bariumchlorid und Essigsäure verwendet, das auf Zusatz von Persäurebildnern eine Fällung von Bariumsulfat bewirkt.

Die Reagenslösung ist eine frisch zu bereitende Mischung von je 2 ccm folgender Lösungen:

1. 1 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ in 100 ccm Wasser;
2. 25 g $BaCl_2$ in 100 ccm Wasser;
3. 0,1 n-Essigsäure;
4. 0,7% H_2O_2.

Die Reagenslösung wird in zwei gleiche Teile geteilt. Zu dem einen fügt man 4 ccm der sorgfältig neutralisierten Untersuchungsprobe, zum anderen 4 ccm Wasser. Es wird gut durchgeschüttelt und in Ruhe stehen gelassen. Während die Blindprobe nach 15 bis 20 Minuten unter Abscheidung von Schwefel getrübt wird, erscheint die Probe der Untersuchungslösung je nach der Menge der vorhandenen Niobat- oder Tantalatmenge mehr oder weniger durch Bariumsulfatbildung getrübt.

In der Tabelle ist die von uns bestimmte Erfassungsgrenze für Tantal und Niob mit derjenigen für andere Persäurebildner zusammengestellt (in abgerundeten Zahlen). Die Zeit bis zum Auftreten der Trübung beträgt 5 bis 8 Minuten.

Tabelle I.

Metall	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
Nb	0,2 γ	1 : 20000000
Ta	0,4 γ	1 : 10000000
Mo	1 γ	1 : 4000000
W	2 γ	1 : 2000000
V	1 γ	1 : 4000000
Ti	0,5 γ	1 : 8000000
Zr	1 γ	1 : 4000000
Th	1 γ	1 : 4000000

Diese Reaktion geben nicht nur Kaliumniobat und Kaliumtantalat, sondern auch Tantalkaliumfluorid und Kaliumnioboxyfluorid.

Zusammenfassung.

Die von *F. Feigl* aufgefundene Fähigkeit von Persäurebildnern, die normalerweise zu Tetrathionat führende Umsetzung zwischen Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd unter Sulfatbildung abzulenken, läßt sich auch zum Nachweis von Niob und Tantal verwenden, da diese Erd-

[1] *F. Feigl*: l. c.

säuren gleichfalls Persäuren zu bilden vermögen. Durch diese Katalysenreaktion lassen sich bei Verwendung eines geeigneten Reaktionsgemisches an der Bildung von Bariumsulfat in 4 ccm Lösung 0,2 γ Nb und 0,4 γ Ta erkennen. Komplexe Niob- und Tantalverbindungen reagieren in gleicher Weise.

Summary.

F. Feigl has found that substances forming per-acids are able to divert the reaction which takes place between thiosulphate and hydrogen peroxide, and normally leads to tetrathionate. Instead of the latter, sulphate is formed. That behaviour can also be used for detecting columbium and tantalum since these earth acids, likewise, are able to form per-acids. By means of that catalytic reaction, 0,2 γ Nb and 0,4 γ Ta can be recognised by formation of barium sulphate in 4 cc. of solution, if an appropriate reaction mixture is used. Complex columbium and tantalum compounds react in the same way.

Résumé.

F. Feigl trouva que les per-acidifients font dévier la réaction des thiosulfates avec le peroxyde d'hydrogène, menant normalement à la formation de tétrathionate, en formant des sulfates. Les auteurs employèrent cette réaction pour le décèlement du niobium et du tantale, ces terres étant de même des per-acidifients. A l'aide de cette réaction catalysée on peut déceler 0,2 γ de Nb et 0,4 γ de Ta dans 4 ccm de solution, par la formation de sulfate de baryte. Les combinaisons complexes du niobium et du tantale réagissent de même manière.

Sammelreferat.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

Das Brom.

Seine Biochemie und mikroanalytische Bestimmung.

Von

Th. Leipert.

(Eingegangen am 12. Februar 1938.)

Das Brom nimmt vom biochemischen Standpunkt aus betrachtet eine Ausnahmsstellung unter den Halogenen ein. Während die physiologische Bedeutung der Elemente Fluor, Chlor und Jod klar erkannt ist, bleibt uns das Brom in seiner biologischen Bedeutung bis heute rätselhaft, obwohl wir bereits seit seiner Entdeckung durch *A. J. Balard* im Jahre 1825 wissen, daß es als biologisches Element in der Meeresflora und -fauna vorkommt. Unter den Meerespflanzen sind es vor allem Algen, die das Brom in organischer Bindung (*C. Sauvageau*[1]) festzuhalten vermögen. Ja, *H. Kylin*[2] meint, daß in allen *Algen* geringe Brommengen vorhanden wären. Auch bei Meerestieren, den *Spongien* und *Anneliden*, liegt das Brom in organischer Bindung vor und *C. Th. Mörner*[3] gelang es, aus der Skelettsubstanz von *Anthozoen* die bromhaltige organische Komponente zu isolieren: sie erwies sich als das 3,5-Dibromtyrosin, die Bromgorgosäure. Es ist also auch hier das Tyrosin, das sich mit dem Brom in gleicher Weise verbindet, wie es mit dem Jod zur Jodgorgosäure zusammentritt. *Marine Schnecken* vermögen ebenfalls Brom zu binden. Die Purpurschnecke bildet ein bromhaltiges Chromogen, aus dem unter der Einwirkung des Lichtes der altberühmte Purpurfarbstoff entsteht, der von *P. Friedländer*[4] als 6,6-Dibromindigo erkannt wurde. Außer diesen beiden Bromderivaten des Tyrosins und Indigos kennen wir bis heute keine organische Bromverbindung von biologischem Werte.

[1] *C. Sauvageau*: Compt. rend. **181**, 841, 1041 (1925).
[2] *H. Kylin*: Ztschr. physiol. Chem. **186**, 50 (1929).
[3] *C. Th. Mörner*: Ztschr. physiol. Chem. **55**, 77 (1908); **88**, 138 (1913).
[4] *P. Friedländer*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 765 (1909).

Bei den Landtieren und Landpflanzen wurde ein Bromgehalt teils behauptet (*J. Justus*,[1] *A. Labat*[2]), teils bestritten (*E. Přibram*,[3] *A. Pillat*[4]). Eine mangelhafte Technik des Bromnachweises dürfte wohl die Ursache dieser widersprechenden Angaben gewesen sein; denn neuere Untersuchungen von *A. Damiens*[5] mit geeigneterer Methodik machten es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß das Brom als Spurenelement ubiquitär vorkommt. Dieses „physiologische" Brom des Organismus hatte nur geringes Interesse erweckt. Dagegen kannte man sehr gut den pharmakologischen Wert des von außen zugeführten Broms, das in relativ großen Dosen als Sedativum zur Dämpfung von Erregungszuständen und zur symptomatischen Behandlung der Epilepsie therapeutisch verabreicht wurde. Die älteren Bromarbeiten befassen sich deshalb durchwegs nur mit der Wirkung und dem Schicksal des Broms, das als Medikament oder versuchsweise in den Organismus gelangt.[6] Dieses Brom läuft im intermediären Stoffwechsel dem Chlor parallel, es wird in gleicher Weise resorbiert und in den gleichen Depots abgelagert. Auch die Ausscheidung der beiden Halogene erfolgt prinzipiell gleichartig. Brom ist osmotisch ebenso wirksam wie das Chlor, so daß die Zufuhr größerer Bromidmengen zur Verdrängung des Chlors führt, die sich auch im intermediären Stoffwechsel auswirkt: Die Salzsäure des Magensaftes wird durch Bromwasserstoffsäure ersetzt, wie die bekannten Versuche von *H. K. Nencki* und *E. O. Schoumow-Simanowsky*[7] erstmalig zeigten. Die geringen Bromspuren aber, die sich auch ohne Bromzufuhr normalerweise schon in jedem Organismus fanden, waren pharmakologisch unwirksam und für ihre physiologische Bedeutung fehlte jeder Anhaltspunkt.

Da gaben *H. Zondek* und *A. Bier*[8] der gesamten Bromforschung einen mächtigen Antrieb, indem sie dieses physiologische Brom zur inneren Sekretion der Hypophyse in Beziehung brachten. Ein bromhaltiges endokrines Prinzip sollte von der Hypophyse abgegeben werden und schlaferzeugend wirken. Hunde, denen ein das hypophysäre Brom enthaltender Extrakt injiziert wurde, zeigten Niedergeschlagenheit und

---

[1] *J. Justus*: Virchows Arch. **190**, 524 (1907).

[2] *A. Labat*: Compt. rend. **156**, 255 (1913).

[3] *E. Přibram*: Ztschr. physiol. Chem. **49**, 457 (1906).

[4] *A. Pillat*: Ztschr. physiol. Chem. **108**, 158 (1919).

[5] *A. Damiens*: Compt. rend. **171**, 930 (1920); Bull. Scienc. Pharm. **27**, 609 (1920); **28**, 37, 85, 205 (1921).

[6] *E. Bürgi* in *A. Heffters* Handb. d. exper. Pharmakol. III/1, Berlin 1927. S. 300.

[7] *H. K. Nencki* und *E. O. Schoumow-Simanowsky*: Arch. exper. Pathol. u. Pharm. **34**, 313 (1894).

[8] *H. Zondek* und *A. Bier*: Biochem. Ztschr. **241**, 491 (1931); Klin. Wchschr. **11**, 633, 759, 760 (1932); **12**, 55, 1411 (1933).

Apathie. Wichtiger aber noch schien die Feststellung, daß der Bromgehalt des Blutes bei gewissen Geisteskrankheiten, besonders jenen mit manisch-depressivem Einschlag, gegenüber der Norm erniedrigt sei. *Zondek* und *Bier* stützten sich dabei vor allem auf die analytischen Befunde von *L. Pincussen* und *W. Roman*,[1] denen zufolge der größte Teil des Broms in organischer Bindung vorliegen sollte (*F. Ewer*,[2] *Ch. O. Guillaumin* und *B. Merejkowsky*[3]). Dieser organischen Bindung wurde große Bedeutung beigemessen, ja man nahm ähnlich wie beim Jod eine Bromeiweißverbindung oder eine dem Thyroxin analoge Bromverbindung als wirksames Prinzip an. Dabei wurde eine Arbeit von *H. Bernhardt* und *H. Ucko*[4] zweifellos überschätzt, die das Brom zwar als normalen Bestandteil aller menschlichen Organe nachwiesen, die Hypophyse aber für das bromreichste Organ hielten. Die Befunde von *Zondek* und *Bier* erregten berechtigtes Aufsehen, besagten sie doch nichts anderes, als daß es zum ersten Male geglückt wäre, die Pathogenese eines psychischen Defektes auf das Versagen einer chemischen Regulation zurückzuführen. Autoren, die nach der gleichen Methode arbeiteten, kamen zu gleichen Ergebnissen.[5–9] Aber bald erhoben sich Zweifel, besonders als die Brombestimmungsmethode von *Pincussen* und *Roman* der Kritik von chemischer Seite nicht standhielt. Es kam zur Ausarbeitung genauer mikroanalytischer Methoden, die den einwandfreien quantitativen Nachweis kleinster Brommengen gestatteten. Damit erst war die Möglichkeit gegeben, die im Organismus zirkulierenden Bromspuren in allen Phasen des intermediären Stoffwechsels genau zu verfolgen und die beim Normalen festgestellten Tatsachen mit den bei Geisteskranken erhobenen Befunden zu vergleichen.

Die Untersuchung des normalen *Bromgehaltes im Blute* ergab eine außerordentlich große Schwankungsbreite von 0,1 bis 2 mg%, wie wir sie sonst bei keinem Element von biologischer Wertigkeit finden (*Pincussen* und *Roman*, l. c., *Ewer*, l. c., *Guillaumin* und *Merejkowsky*. l. c, *Bernhardt*

---

[1] *L. Pincussen* und *W. Roman*: Biochem. Ztschr. **207**, 416 (1929); **216**, 336 (1929).

[2] *F. Ewer*: Ztschr. klin. Med. **122**, 244 (1932).

[3] *Ch. O. Guillaumin* und *B. Merejkowsky*: Compt. rend. soc. biol. **113**, 1428 (1933).

[4] *H. Bernhardt* und *H. Ucko*: Biochem. Ztschr. **170**, 459 (1926); **155**, 174 (1925).

[5] *W. Klimke* und *B. Holthaus*: Dtsch. med. Wchschr. **58**, 1558 (1932).

[6] *J. Sacristán* und *M. Peraita*: Klin. Wchschr. **12**, 469 (1933).

[7] *T. Kuranami*: Journ. Biochem. (Tokyo) **15**, 205 (1932); **18**, 417 (1933).

[8] *L. A. Jacobson*: Chem. Zentralbl. **1935**, I, 3565.

[9] *G. Werner*: Kongreßzentralbl. ges. inn. Med. **80**, 282 (1935).

und *Ucko*, l. c.).[1–10] Ein „Bromspiegel" im Sinne eines wohlausgeglichenen und definierten Konzentrationsniveaus existiert nicht. Der Bromgehalt des Blutes ist starken regionalen Schwankungen unterworfen, die eine alimentäre Beeinflussung mehr als wahrscheinlich machen. Dazu kommt, daß sich bis heute für die Existenz einer organischen Bromverbindung im Blute nicht der geringste Beweis erbringen läßt. Die Ergebnisse der Enteiweißung, Dialyse und Ultrafiltration schließen eine Bromeiweißverbindung sicher aus (*E. D. Yates*,[2] *Th. Leipert*[6]). Auch ultrafiltrable organische Bromverbindungen etwa vom Bau der Bromgorgosäure lassen sich nicht nachweisen (*Th. Leipert*[6]). *H. Ucko*[9] versucht eine Fraktionierung des Blutbroms durch Behandlung mit Alkohol in ähnlicher Weise, wie dies beim Jod geschieht, und kommt zum Schlusse, daß etwa 20% des Blutbroms in organischer Bindung vorliegen. Doch sind seine Versuche nicht beweisend. Hochprozentiger Alkohol löst wohl das Jod sehr leicht, Bromide aber viel schwerer, abgesehen davon, daß ein Eiweißkoagulum zur Entfernung okkludierter Salze gründlicher ausgewaschen werden müßte. Geeigneter ist Aceton als Lösungsmittel für Bromide (*J. Belucci*[11]). Behandelt man aber ein Blutkoagulum erschöpfend mit Aceton, dann erweist es sich schließlich als bromfrei (*Th. Leipert*[6]).

Aus allem folgt, daß das im normalen Organismus zirkulierende Brom anorganisches, ionisiertes Brom ist, und mit dieser Annahme stimmen auch alle übrigen Beobachtungen bestens überein. Dieses physiologische Brom verhält sich so, als ob dem Organismus Bromid zugeführt worden wäre, und geht dem Chlor streng parallel (*Th. Leipert*[6]). Seine Verteilung zwischen Blutkörperchen und Plasma wechselt mit der Kohlensäurespannung des Blutes genau so wie die des Chlors. Die Höhe der Bromausscheidung hängt von der Bromkonzentration des Blutes ab. Chlor- und Bromkurve des Harns verlaufen völlig gleichartig (*Th. Leipert*,[6] *H. Ucko*[9]). Auch der normale Magensaft enthält wechselnde Brommengen (*J. H. Quastel* und *E. D. Yates*,[3] *Th. Leipert*,[6] *H. Ucko*[9]). Die Deponierung des Broms erfolgt in gleicher Weise wie die des Chlors, denn ein Angriff auf die Salzdepots des Organismus, sei es durch salzarme Kost oder durch Salz-

---

[1] *C. J. Urechia* und *A. Retezeanu*: Compt. rend. soc. biol. **112**, 411 (1933); **115**, 312 (1934).
[2] *E. D. Yates*: Biochem. Journ. **27**, 1763 (1933).
[3] *J. H. Quastel* und *E. D. Yates*: Biochem. Journ. **28**, 1530 (1934).
[4] *T. F. Dixon*: Biochem. Journ. **28**, 48 (1934); **29**, 86 (1935).
[5] *R. Indovina*: Biochem. Ztschr. **275**, 286 (1935).
[6] *Th. Leipert*: Biochem. Ztschr. **280**, 416 (1935).
[7] *A. H. Neufeld*: Canad. Journ. Res. B **14**, 160 (1936); **15**, 132 (1937).
[8] *E. J. Conway* und *J. Ch. Flood*: Biochem. Journ. **30**, 716 (1936).
[9] *H. Ucko*: Biochem. Journ. **30**, 992 (1936).
[10] *H. Doering*: Biochem. Ztschr. **291**, 81 (1937).
[11] *J. Belucci*: Gazz. Chim. Ital. **64**, 688 (1934).

Wasser-Belastung oder durch Diuretika, mobilisiert Chlor und Brom in gleicher Weise (*Th. Leipert*, vgl. S. 150, Fußnote 6). Im Liquor erscheint das Brom in einer Konzentration, die ebenfalls vom Bromgehalt des Blutes abhängt, jedoch nicht einem *Donnan*-Gleichgewicht entspricht, wie dies beim Chlor der Fall ist.[1–3] Es erscheint nicht möglich, die Permeabilität der Meningen rein physikalisch und ohne Zuhilfenahme einer physiologischen Komponente zu erklären[4–6] (s. dagegen *E. Frey*[7]). In den verschiedensten menschlichen und tierischen Organen wurde stets Brom nachgewiesen (*Damiens*, l. c., *Bernhardt* und *Ucko*, l. c., *Dixon*, l. c., *Neufeld*, l. c.).[8–10] Die Hypophyse ist dabei durchaus nicht das bromreichste Organ (*T. F. Dixon*, vgl. S. 150, Fußnote 4, *H. Ucko*, vgl. S. 150, Fußnote 9).

Prüft man nun das Verhalten des Broms bei Geisteskranken, so kommt man zu den gleichen Ergebnissen, wie sie eben dargelegt wurden (*Th. Leipert* und *O. Watzlawek*[11]). Das Brom im Blute und im Liquor Geisteskranker unterscheidet sich weder chemisch noch physikalisch vom Brom, das im normalen Organismus zirkuliert, und zeigt in seiner Konzentration die gleichen großen Schwankungen wie beim normalen Menschen. Es ergab sich dabei die groteske Tatsache, daß mit gleicher Methodik erhobene Bromwerte, die in Ungarn im Sinne von *Zondek* und *Bier* erniedrigt gewertet werden mußten (*M. Nagy* und *J. Straub*[12]), im benachbarten Österreich noch innerhalb der normalen Schwankungsbreite des Blutbroms zu liegen kamen (*Th. Leipert*, vgl. S. 150, Fußnote 6). Es erübrigt sich also wohl, einen gestörten „Bromstoffwechsel" überhaupt zu diskutieren, um so mehr, als nichts für einen Vorrang der Hypophyse spricht und der Bromgehalt der Hypophysen Geisteskranker ebenso große Schwankungen aufweist wie der normaler Hypophysen (*T. F. Dixon*, vgl. S. 150, Fußnote 4). Mit einwandfreien Methoden konnten so die Anschauungen von *Zondek* und *Bier* widerlegt werden (*Yates*, l. c., *Quastel* und *Yates*, l. c., *Dixon*, l. c., *Neufeld*, l. c., *Conway* und

---

[1] *J. Hoppe*: Neurolog. Zentralbl. **1906**, Nr. 21.

[2] *M. Mishkis, E. B. Ritchie* und *A. B. Hastings*: Ber. ges. Physiol. **74**, 316 (1933).

[3] *F. K. Walter*: Ztschr. f. Neurolog. **47**, 380 (1919); **95**, 522 (1925).

[4] *W. Malamud* und *E. P. Hayward*: Ztschr. f. Neurolog. **128**, 295 (1930).

[5] *W. Malamud, W. R. Miller* und *B. M. Mullins*: Proc. soc. exp. biol. med. **30**, 160 (1932).

[6] *B. Disertori*: Ber. ges. Physiol. **80**, 312 (1934).

[7] *E. Frey*: Arch. exper. Path. u. Pharm. **163**, 399 (1931).

[8] *P. Serbescu* und *A. Buttu*: Bull. acad. med. **111**, 232 (1934).

[9] *F. Tanino*: Biochem. Ztschr. **241**, 392 (1931); Klin. Wchschr. **10**, 1046 (1931).

[10] *J. L. Kriwsky*: Biochem. Ztschr. **249**, 288 (1932).

[11] *Th. Leipert* und *O. Watzlawek*: Biochem. Ztschr. **280**, 434 (1935).

[12] *M. Nagy* und *J. Straub*: Ztschr. f. Neurolog. **153**, 215 (1935).

Flood, l. c., *Ucko*, l. c., *Leipert* und *Watzlawek*, l. c.).[1,2] Das Brom sinkt so wieder zu einem Spurenelement ohne physiologische Bedeutung herab, für das es schon lange gehalten wurde (*Bürgi*, l. c.).[3,4] Sein Vorkommen im Organismus ist zufällig und alimentär bedingt. *Leipert* (vgl. S. 150, Fußnote 6) nennt es einen blinden Passagier, der im Gefolge des Chlors in den Organismus gekommen ist und sich nun hier den Bahnen und Schicksalen des Chlors anpassen muß, und er konnte auch diese alimentäre Beeinflussung des Bromhaushaltes beim Säugling beweisen. Zur alimentären Aufnahme des Broms ist reichlich Gelegenheit geboten, denn das Brom findet sich auch überall in der unbelebten Natur: im Wasser, in der festen Erdrinde und, wir können es wohl annehmen, in der Luft, wenn auch diesbezügliche Untersuchungen noch ausstehen. Im Seewasser sind beträchtliche Brommengen vorhanden, daher naturgemäß auch in allen Salzlagerstätten. So wird das Kochsalz zur Hauptquelle des alimentären Broms. Spuren von Brom wurden in Gesteinen verschiedenster Genese festgestellt (*K. Krejci-Graf* und *Th. Leipert*[5]), aus denen es durch Quell- und Regenwasser wieder herausgelöst und ins Meer geschwemmt werden kann. *A. H. Neufeld* (vgl. S. 150, Fußnote 7) erörtert einen derartigen Kreislauf des Broms in der Natur zwischen Erdrinde—Flußwasser—Ozean—Salzlager in der Erdrinde, und es ist einleuchtend, daß Abzweigungen dieses Kreislaufes über die Tier- und Pflanzenwelt des Meeres und Festlandes führen und das ubiquitäre Vorkommen des Broms in der Natur wahrscheinlich machen.

Die Klärung all dieser Fragen ist eng verknüpft mit der Entwicklung einwandfreier Mikromethoden, die noch die Bestimmung von γ-Mengen Brom in biologischem Material gestatten. Veraschung und Trennung vom Chlor werden hier zum Problem, während die Erfassung größerer Mengen, die Mikroelementaranalyse des Broms, bereits von *F. Pregl* in befriedigender Weise durchgeführt wurde.

Die Mikroelementaranalyse des Broms.

Zur Bestimmung kleiner Brommengen in definierten organischen Substanzen schließt *F. Pregl*[6] dieselben nach *Carius* auf oder verbrennt sie im Perlenrohr und fällt das Bromid der Spülflüssigkeit mit Silbernitrat. In beiden Fällen erfolgt die Bestimmung gravimetrisch durch Wägung

---

[1] *J. Charvat* und *B. Hejda*: Ber. ges. Physiol. **73**, 695 (1933).

[2] *C. A. Meier* und *W. Schlientz*: Klin. Wchschr. **15**, 1845 (1936).

[3] *A. Rabuteau* zit. nach *Guareschi*: Ztschr. analyt. Chem. **52**, 542 (1913).

[4] *W. Heubner* in *Bethes* Handb. d. norm. u. path. Physiol. **16**, II, 1476. Berlin 1931.

[5] *K. Krejci-Graf* und *Th. Leipert*: Ztschr. prakt. Geolog. **44**, 117 (1936).

[6] *F. Pregl (H. Roth)*: Die quant. org. Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935.

des Silberbromids. *H. Dieterle*[1] zerstört die organische Substanz mit Chromschwefelsäure, absorbiert das freigewordene Brom in Lauge und bestimmt es ebenfalls gravimetrisch. Die Relation der Atomgewichte liegt beim Silberbromid für die gravimetrische Bestimmung zwar günstiger als beim Silberjodid, immerhin trachtet man danach, zeitraubende Filtrationen und Wägungen durch Entwicklung maßanalytischer Methoden möglichst auszuschalten. So verbrennt *F. Vieböck*[2] die organische Substanz mit Silbersulfat-Chromschwefelsäure, absorbiert das Brom in Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt die gebildete Bromwasserstoffsäure acidimetrisch, während *M. Oesterlin*[3] die Titration mit Mercurinitrat nach *E. Votoček*[4] vorzieht. In ähnlicher Weise veraschen *M. K. Zacherl* und *H. G. Krainick*[5] mit Chromschwefelsäure unter Zusatz von Silberbichromat, binden das Brom in einem Perhydrol-Natronlauge-Gemisch als Bromwasserstoff und titrieren den Natronlaugenüberschuß zurück. *Th. Leipert* und *O. Watzlawek*[6] wenden das in der Mikrojodanalyse bewährte Multiplikationsprinzip auch auf das Brom an. Sie oxydieren das Bromid der Spülflüssigkeit des Perlenrohrs durch unterchlorige Säure nach *J. H. van der Meulen*[7] zu Bromat und bestimmen dieses dann jodometrisch, wodurch das Sechsfache der dem Brom äquivalenten Jodmenge zur Titration kommt. Ein Chlorgehalt der organischen Substanz stört dabei keineswegs. Auch die Methoden der Fällungsanalyse werden zur Brombestimmung in der Spülflüssigkeit des Perlenrohrs vorgeschlagen: Fällung mit Silbernitrat und Rücktitration des Überschusses mit Rhodanid (*F. L. Smith*[8]) oder Titration unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren (*Fr. Hölscher*[9]). Auch die Titration nach *Votoček*[4] wurde an die Perlenrohrveraschung angeschlossen (*M. Jurečeк*[10]). Zur Mikrobestimmung anorganisch gebundenen Broms stehen also eine Reihe verläßlicher Verfahren zur Verfügung, zur Zerstörung der organischen Substanz allerdings bleibt wohl die Verbrennung im Perlenrohr die Methode der Wahl. Nur selten sieht man sich bei der Mikroelementaranalyse vor die Aufgabe gestellt, Chlor und Brom in einer organischen Substanz gleichzeitig zu bestimmen. *L. Moser*[11] empfiehlt dazu ein gravimetrisches indirektes Verfahren, derart, daß man nach *Carius*- oder Perlenrohr-

[1] *H. Dieterle*: Arch. Pharm. **261**, 73 (1923).
[2] *F. Vieböck*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 493 (1932).
[3] *M. Oesterlin*: Ztschr. angew. Chem. **45**, 673 (1932).
[4] *E. Votoček*: Chem. Ztg. **42**, 257, 271, 317 (1918).
[5] *M. K. Zacherl* und *H. G. Krainick*: Mikrochemie **11**, 61 (1932).
[6] *Th. Leipert* und *O. Watzlawek*: Ztschr. analyt. Chem. **98**, 113 (1934).
[7] *J. H. van der Meulen*: Chem. Weekbl. **28**, 82 (1931).
[8] *F. J. Smith*: Chem. Zentralbl. **1927**, II, 961.
[9] *Fr. Hölscher*: Ztschr. analyt. Chem. **96**, 308 (1934).
[10] *M. Jurečeк*: Chem. Zentralbl. **1936**, I, 1064.
[11] *L. Moser*: Mikrochemie, *Pregl*-Festschr. 1929, S. 293.

veraschung zunächst die Summe von Silberchlorid und -bromid bestimmt und dieses Gemisch dann durch Abrauchen mit Ammoniumbromid oder -jodid in Bromsilber bzw. Jodsilber überführt.

Die Brombestimmung in biologischem Material.

Das Problem, kleine Bromspuren in einer größeren Menge eines organisierten Ballaststoffes zu bestimmen, stellt uns vor ähnliche Schwierigkeiten, wie sie beim Jod erörtert wurden (*Th. Leipert*[1]). Wir müssen das Material trocken oder feucht veraschen, ohne daß Brom verlorengeht. Aber die Schwierigkeiten steigern sich noch, wenn das in der Asche verbliebene oder in die Vorlagen abdestillierte Brom quantitativ bestimmt werden soll. In jedem biologischen Material finden sich auch die anderen Halogene in wechselnden Mengen. Während die vorhandenen Jodspuren meist so gering sind, daß sie vernachlässigt werden können, gehört die Trennung geringer Brommengen von einem mehr als tausendfachen Überschuß an Chlor zu den schwierigsten analytischen Aufgaben. Viele Autoren verzichten daher auf die subtile Chlor-Brom-Trennung und suchen das Brom durch spezifische, vom anwesenden Chlor unbeeinflußte Reagenzien kolorimetrisch zu erfassen. Eine Brombestimmung in biologischem Material läßt sich daher auf folgendem Wege durchführen:

I. Veraschung des organischen Materials ohne Bromverluste.

II. Bestimmung des Bromids der Asche:

a) Titrimetrisch: nach Oxydation zu Bromat.

b) Titrimetrisch: durch Oxydation zu freiem Brom und Bestimmung desselben mit Hilfe von Ausschüttelungs- oder Durchlüftungsmethoden.

c) Kolorimetrisch: durch Oxydation zu freiem Brom und Bestimmung durch spezifische Reagenzien.

Die trockene Veraschung des organischen Materials.

Um Bromverluste möglichst zu vermeiden, werden die bei der Veraschung jodhaltigen Materials gewonnenen Erfahrungen sinngemäß auch auf bromhaltiges Material übertragen. Man mischt es mit wenig Alkali und verschwelt es in Nickelschalen oder man setzt reichlich Alkali, eventuell auch ein Oxydationsmittel zu und schmelzt die Masse nieder. Die Asche wird in der Regel mit Wasser ausgelaugt und in den wäßrigen Auszügen das Brom bestimmt. *Damiens* (vgl. S. 148, Fußnote 5) dagegen löst die Asche in verdünnter Salpetersäure und isoliert daraus die Halogene durch Fällung mit Silbernitrat. Der Silberniederschlag wird mit Zink zerlegt, so daß nach dem Filtrieren das Brom in der Endlösung

[1] *Th. Leipert*: Mikrochim. Acta **3**, 73 (1938).

nur mehr vom Chlor und Jod begleitet ist. Wenn auch in der Literatur das Hauptgewicht auf die Abtrennung des Broms von den übrigen Halogenen gelegt wird und die Schwierigkeiten der Veraschung mehr im Hintergrund bleiben, so sind sie keineswegs geringer als beim Jod. Auch bei der Veraschung bromhaltigen Materials ist jede Überhitzung sorgfältig zu vermeiden. Immerhin bringt es die höhere Konzentration des Broms in den Naturstoffen mit sich, daß geringfügige Verluste sich perzentuell nicht derart riesengroß auswirken wie beim Jod, und daß außerdem die Möglichkeit besteht, die Menge des zu analysierenden Materials zu verringern. Das ausschließliche Vorkommen des Broms in anorganischer Bindung gestattet in besonderen Fällen weitere Vereinfachungen. So genügt es, die Brombestimmung im Blute an enteiweißten Blutfiltraten durchzuführen und die Veraschung einer größeren Eiweißmenge zu umgehen (*E. D. Yates*, vgl. S. 150, Fußnote 2, *E. J. Conway* und *J. Ch. Flood*, vgl. S. 150, Fußnote 8).

Die trockene Veraschung in offenen Gefäßen wird von vielen Autoren bevorzugt (*Justus*, l. c., *Labat*, l. c., *Pillat*, l. c., *Damiens*, l. c., *Pincussen* und *Roman*, l. c., *Bernhardt* und *Ucko*, l. c., *Ucko*, l. c., *Belucci*, l. c.).[1, 2] Genauere Angaben über die Art der Erhitzung und die einzuhaltenden Temperaturen machen *L. D. Behr, J. W. Palmer* und *H. T. Clarke*,[3] die das Material mit Kalilauge in der Platinschale eindampfen, hierauf über freier Flamme und schließlich 3 bis 4 Stunden im elektrischen Ofen bei 460 bis 475° erhitzen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, dieses verdampft und der Eindampfungsrückstand noch einmal 30 bis 45 Minuten im Ofen erhitzt. *A. Francis* und *C. Harvey*[4] und später auch *A. H. Neufeld* (vgl. S. 150, Fußnote 7) versetzen die Substanz mit Alkali, bringen sie auf dem Wasserbad zur Trockene und erhitzen sie dann im elektrischen Ofen eine Stunde lang auf 150 bis 160° und eine weitere Stunde auf 480 bis 500°. Die Asche wird mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand samt Filter ebenso wie die Rückstände der wäßrigen Auszüge weiter verascht. *T. F. Dixon* (vgl. S. 150, Fußnote 4) homogenisiert das alkalisierte Material durch 4 Stunden langes Erwärmen auf dem Wasserbad, dampft es in einer Nickelschale ein und trocknet 1 Stunde bei 150 bis 160°. Er verascht durch zweistündiges Erhitzen auf 420° und hält schließlich noch die Temperatur eine halbe Stunde bei 500°. *R. Indovina* (vgl. S. 150, Fußnote 5) versucht durch Zusatz von Magnesiumoxyd, die Veraschungstemperatur möglichst tief zu halten und glaubt, so Bromverluste am ehesten vermeiden zu können.

[1] *B. Stoll* und *B. Brenken*: Biochem. Ztschr. **268**, 229 (1934).
[2] *L. Olszycka*: Bull. soc. chim. biol. **17**, 852 (1935).
[3] *L. D. Behr, J. W. Palmer* und *H. T. Clarke*: Journ. biol. Chemistry **88**, 131 (1930).
[4] *A. Francis* und *C. Harvey*: Biochem. Journ. **27**, 1545 (1933).

Die Methode der offenen Veraschung ist recht zeitraubend — eine richtig durchgeführte Verbrennung dauert nach *Ucko* (vgl. S. 150, Fußnote 9) 7 bis 8 Stunden. Dabei hat man nie die völlige Gewißheit, daß Bromverluste mit Sicherheit vermieden werden.

Die trockene *Veraschung im Rohr*, die bei der Jodanalyse eine große Rolle spielt, hat sich bei der Veraschung bromhaltigen Materials nicht durchgesetzt. Wir selbst verbrannten bei unseren Bromanalysen in Gesteinen und bituminösen Ablagerungen Erdöl im Rohr (*K. Krejci-Graf* und *Th. Leipert*, vgl. S. 152, Fußnote 5), ohne bei vorsichtigster und langsamer Verbrennung verhindern zu können, daß unverbrannte organische Reste als Schweldämpfe in die Vorlage gelangten und diese gelb färbten.

Die feuchte Veraschung.

Die Schwierigkeiten der trockenen Veraschung suchen einige Autoren durch feuchte Veraschungsmethoden zu vermeiden, die im wesentlichen darauf beruhen, daß man das organische Material auf dem Wasserbad mit Permanganat in saurer Lösung zerstört, während das Brom zusammen mit dem Chlor durch zugesetztes Silbernitrat abgefangen wird.

M. A. B. Toxopéus[1] lehnt sich dabei an ein Verfahren von *B. Lustig*[2] an und erhitzt das Material mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat und Permanganat, bis eine klare Veraschungslösung übrig bleibt. Er trennt die Silberhalogenide ab, zersetzt sie mit Hydrosulfit, filtriert vom Silber und bestimmt im Filtrat das Brom nach dem im folgenden Abschnitt besprochenen Verfahren von *E. Berglund*.[3] *K. O. Møller*[4] verascht mit Salpetersäure und Perhydrol. Auch hier wird das Brom an Silber gebunden und der Niederschlag wie bei *Toxopéus* weiterverarbeitet. *G. E. Vladimirov* und *J. A. Epstein*[5] geben dieser Art der Veraschung ebenfalls den Vorzug, reduzieren jedoch die Silberhalogenide mit Natriumamalgam, filtrieren und trennen im Eindampfrückstand des Filtrates das Bromid von der Hauptmenge des Chlorids durch Behandlung mit Aceton. *F. Hartner*[6] verflüssigt das Untersuchungsmaterial mit rauchender Salpetersäure unter Silbernitratzusatz, setzt Schwefelsäure zu und oxydiert mit Permanganat weiter. Aus dem Niederschlag der Silberhalogenide beseitigt er den größten Teil des Silbers durch Zink, den Rest durch Natriumsulfid. Nach der Entfernung des Silbers verbleibt im Filtrat ein Gemisch der Zink-

[1] *M. A. B. Toxopéus*: Arch. exper. Pathol. u. Pharm. **149**, 263 (1930).
[2] *B. Lustig*: Biochem. Ztschr. **184**, 67 (1927); **185**, 349 (1927).
[3] *E. Berglund*: Ztschr. analyt. Chem. **24**, 184 (1885).
[4] *K. O. Møller*: Biochem. Ztschr. **245**, 282 (1932).
[5] *G. E. Vladimirov* und *J. A. Epstein*: Mikrochemie **12**, 58 (1935).
[6] *F. Hartner*: Ztschr. f. physiol. Chem. **214**, 179 (1933); Mikrochemie **9**, 195 (1934).

halogenide, in denen das Brom nach einer modifizierten *Berglund*-Methode bestimmt wird. *Ch. O. Guillaumin* und *B. Merejkowsky*[1] veraschen in einem Destillationsapparat, ähnlich der *Kjeldahl*-Apparatur nach *Parnas-Wagner*, mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung und destillieren das freigewordene Brom mit Wasserdampf in vorgelegte Kalilauge über.

Alle diese Verfahren vermögen die organische Substanz nur unvollständig zu zerstören. Stets bleiben Fettsubstanzen unverbrannt zurück. Die Filtrationen der Lösungen gehen meist sehr langsam vor sich, da die unreinen Niederschläge die Filterporen verstopfen und erst mit Lipoidlösungsmitteln vom anhaftenden Fett befreit werden müssen. Abgesehen davon gelingt die Abtrennung des Silbers nicht immer glatt (*G. E. Vladimirov* und *J. A. Epstein*, vgl. S. 156, Fußnote 5, *F. Hartner*, vgl. S. 156, Fußnote 6). Auch nach *Guillaumin* und *Merejkowsky*[1] gelangen organische Reste in die Vorlage und müssen durch kurzes Glühen des Eindampfrückstandes in offener Schale zerstört werden.

Nur zwei Verfahren arbeiten mit vollständiger Veraschung: der Chromschwefelsäureaufschluß nach *Th. Leipert* und *O. Watzlawek*[2] und der *Carius*-Aufschluß nach *Doering* (vgl. S. 150, Fußnote 10). *Leipert* und *Watzlawek* lassen biologische Flüssigkeiten in einem besonderen Apparat in heiße silbersulfathaltige Chromschwefelsäure eintropfen und saugen das freigewordene Brom und Chlor in eine mit Natronlauge beschickte Vorlage über, wo sie als Halogenide und Hypohalogenite gebunden werden. *Doering* erhält beim *Carius*-Aufschluß im Bombenrohr ein Gemisch der Silberhalogenide, das er mit Zink zerlegt. Durch Behandlung mit Natriumbicarbonat werden die entstandenen Zinkhalogenide schließlich in die Natriumsalze übergeführt.

Die Bestimmung des Bromids.

Die Asche enthält stets Bromide, Jodide und Chloride nebeneinander, die quantitativ in den wäßrigen Auszug gelangen. Ihre Trennung ist bei manchen der folgenden Verfahren unerläßlich. Jod findet sich meist in so geringen Spuren, daß es vernachlässigt werden kann. Hoher Jodgehalt hingegen stört und muß durch Alkoholextraktion der Asche beseitigt werden. Beim Verfahren nach *Leipert* bleibt das Jod naturgemäß als nichtflüchtige Jodsäure in der Veraschungslösung zurück, so daß auch ein hoher Jodgehalt die Analyse nicht beeinträchtigt. Chlor hat mit dem Brom eine Reihe von Reaktionen gemeinsam und muß in der Regel abgetrennt werden. Durch *indirekte Analyse* gelingt es, selbst kleine Brommengen bis zu 0,5 mg herab neben Chlor zu bestimmen: Man ermittelt

[1] *Ch. O. Guillaumin* und *B. Merejkowsky*: Bull. soc. chim. biol. **17**, 485 (1935).

[2] *Th. Leipert* und *O. Watzlawek*: Ztschr. physiol. Chem. **226**, 108 (1934).

gravimetrisch die Summe der Silbersalze und führt dann das AgBr durch Chlorieren in AgCl über. Praktisch wurde das Verfahren wohl nur zur Bestimmung größerer Brommengen verwendet (*R. Fresenius*,[1] *O. Büchner*,[2] *F. Fessel*,[3] *St. v. Bogdany*[4]), ebenso wie die Kombinationsmethoden, die aus der zur Halogenausfällung titrimetrisch ermittelten Silbermenge sowie aus dem Gewicht des Silberhalogenidniederschlages eine indirekte Chlor-Brom-Bestimmung möglich machten.[5] *R. Strebinger* und *J. Pollak*[6] vermeiden die Chlorierung; sie wägen das Gemisch der Silberhalogenide, lösen es in Cyankali und bestimmen darin das Silber elektrolytisch. Auch *G. Lockemann* und *Th. Kunzmann*[7] gelingt bei ihren Mineralwässeranalysen die maßanalytische Trennung der Halogene auf indirektem Wege ohne Chlorierung: Nach kolorimetrischer Jodbestimmung wird mit einer bekannten Silbernitratmenge zwar alles Brom und Jod, aber nur eine geringe Menge Chlor ausgefällt. Aus dem Mehrgewicht des Silberhalogenidniederschlages gegenüber dem aus der Silbermenge erwarteten AgCl läßt sich nach Abrechnung des Jodids das Brom bestimmen.

Belucci (vgl. S. 150, Fußnote 11) entfernt durch ein Ausschüttlungsverfahren das Jod und glaubt durch anschließende Behandlung der Asche mit Aceton das gesamte Bromid extrahieren und so vom Chlorid trennen zu können. Die Bromidbestimmung im Eindampfrückstand der Acetonextrakte erfolgt nach *Volhard*.

Die genaueste Methode, kleinste Brommengen selbst in einer gesättigten Kochsalzlösung titrimetrisch zu erfassen, beruht darauf, daß man das Bromid durch unterchlorige Säure zu Bromat oxydiert und dieses jodometrisch bestimmt:

$$NaBr + 3\,HOCl \rightarrow NaBrO_3 + 3\,HCl$$
$$NaBrO_3 + 6\,HJ \rightarrow NaBr + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Bereits *J. v. Weszelszky*[8] und später *Z. Szabo*[9] bedienten sich dieser Reaktion, indem sie die carbonat- oder bicarbonatalkalische Lösung des Bromids mit Chlorwasser zur Trockene verdampften. Nach *van der Meulen* (vgl. S. 153, Fußnote 7) geht die Oxydation auch ohne Eindampfen quantitativ vor sich, wenn man die Untersuchungslösung mit Kochsalz und Hypochlorit versetzt, die unterchlorige Säure durch Bor-

[1] *R. Fresenius*: Quant. Analyse I, Braunschweig 1903. S. 655.
[2] *O. Büchner*: Dissertation Würzburg, 1898.
[3] *F. Fessel*: Münch. med. Wchschr. **46**, 1270 (1899).
[4] *St. v. Bogdany*: Ztschr. Physiol. Chem. **84**, 11 (1913).
[5] *F. Ottensooser*: Arch. exper. Pathol. u. Pharm. **122**, 77 (1927).
[6] *R. Strebinger* und *J. Pollak*: Mikrochemie **3**, 38 (1925).
[7] *G. Lockemann* und *Th. Kunzmann*: Ztschr. analyt. Chem. **94**, 385 (1933).
[8] *J. v. Weszelsky*: Ztschr. analyt. Chem. **39**, 81 (1900).
[9] *Z. Szabo*: Ztschr. analyt. Chem. **84**, 24 (1931); **90**, 189 (1932).

säure freimacht und erwärmt. *J. D'Ans* und *P. Höfer*[1] schlagen primäre und sekundäre Phosphate zur Pufferung vor. Der Hypochloritüberschuß läßt sich durch Formiat zerstören. Vor kurzem zeigte *H. Doering*,[2] daß eine Pufferung überhaupt überflüssig ist. Man oxydiert mit Chlorwasser oder eben angesäuerter Hypochloritlösung und bindet die bei der Reaktion gebildete störende Salzsäure durch Zusatz von etwas Calciumcarbonat. Befürchtungen, daß eine eventuelle Chloratbildung die jodometrische Bestimmung des Bromats stören würde, sind ganz unbegründet, da die Umsetzung mit Jodid auch in schwach saurer Lösung quantitativ vor sich geht, wenn man nach *I. M. Kolthoff*[3] eine Spur Ammonmolybdat als Katalysator zusetzt. In dieser Form ist die Methode ein Gegenstück zur bekannten *Winkler*-Titration des Jods und überragt alle übrigen Brombestimmungsmethoden. Bereits *Dixon* (vgl. S. 150, Fußnote 4) oxydierte das Bromid der Aschenauszüge nach *van der Meulen* und *Doering*[2] bestimmte in gleicher Weise das Brom in den Endlösungen seines *Carius*-Aufschlusses. Die Herstellung einer Hypochloritlösung erübrigt sich sogar, wenn man nach *Leipert* und *Watzlawek* (vgl. S. 157, Fußnote 2) arbeitet. Aus dem in biologischem Material stets vorhandenen Chlorid bildet sich nach dem Chromsäureaufschluß reichlich Hypochlorit in der Vorlage. So ist das Chlor nicht mehr der unerwünschte Begleiter des Broms, den man nur schwer ausschalten kann, sondern seine Anwesenheit ist geradezu erwünscht, da es selbsttätig das zur weiteren Oxydation nötige Reagens liefert.

Gegenüber diesen Verfahren, die nach dem Multiplikationsprinzip arbeiten, bleiben jene Methoden weit zurück, die eine Trennung des Chlors vom Brom durch *elektive Oxydation* versuchen. Man ermittelt die Bedingungen der Konzentration und Acidität, unter denen ein Oxydationsmittel eben nur das Brom frei macht, während es das Chlor nicht oder nur wenig angreift. Durch einen Luftstrom wird das freie Brom in eine Kaliumjodidlösung übergetrieben oder man schüttelt es mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel aus und setzt erst dann mit Kaliumjodid um. In beiden Fällen wird nur die dem Brom äquivalente Jodmenge titriert. Die meisten dieser Verfahren gehen auf die alte Methode von *Berglund* (vgl. S. 156, Fußnote 3) zurück, der die Oxydation des Bromids in einer Kaliumbisulfatlösung durch Permanganat durchführte und das entweichende Brom noch gravimetrisch bestimmte, während *Nencki* und *Schoumov-Simanowsky* (vgl. S. 148, Fußnote 7) die maßanalytischen Methoden begründeten. *Toxopéus* (vgl. S. 156, Fußnote 1), *Pincussen*,[4] *Hartner* (vgl. S. 156, Fußnote 6), *Möller* (vgl. S. 156, Fußnote 4), *S. H.*

[1] *J. D'Ans* und *P. Höfer*: Ztschr. angew. Chem. **47**, 71 (1934).
[2] *H. Doering*: Ztschr. analyt. Chem. **108**, 255 (1937).
[3] *I. M. Kolthoff*: Ztschr. analyt. Chem. **60**, 348 (1921).
[4] *L. Pincussen*: Biochem. Ztschr. **229**, 234 (1930).

Bertram[1] arbeiteten so mit geringfügigen Änderungen. Auch Chromschwefelsäure kann zur Oxydation dienen (*M. Bobtelsky* und *R. Rososkaja-Roseinskaja*,[2] *B. S. Evans*,[3] *Yates*, vgl. S. 150, Fußnote 2, *Conway* und *Flood*, vgl. S. 150, Fußnote 8, *Neufeld*, vgl. S. 150, Fußnote 7) oder ein Gemisch von Chromsäure und Phosphorsäure (*A. Francis* und *C. Harvey*, vgl. S. 155, Fußnote 4). Das Ausschüttelungsverfahren wurde von *Behr*, *Palmer* und *Clarke* (vgl. S. 155, Fußnote 3) entwickelt und von *Stoll* und *Brenken* (vgl. S. 155, Fußnote 1) für die Bestimmung kleinster Brommengen weiter verfeinert (s. auch *A. G. Bajtschikow*[4]). Auf die Methode von *Pincussen* und *Roman* (vgl. S. 149, Fußnote 1), die mit Salpetersäure und Perhydrol oxydieren und das Brom ebenfalls ausschütteln, soll nicht näher eingegangen werden, da sie allgemeine Ablehnung gefunden hat.[5–11] Allen diesen Methoden, mögen sie in der Kälte oder Hitze oxydieren, ob mit oder ohne Zusatz differenter Salze, mögen sie die Trennung einfach oder doppelt durchführen, durch Lüftung oder Ausschütteln, allen muß mit *F. L. Hahn* und *S. Gilde* (vgl. S. 161, Fußnote 3, bzw. S. 163, Fußnote 5) entgegengehalten werden, daß eine auf elektiver Oxydation beruhende Chlor-Brom-Trennung schon rein theoretisch unmöglich ist. Stets geht ein Gemisch von Chlor und Brom über und die Bedingungen können nur so ausgeklügelt werden, daß dieses Gemisch gerade 100% Brom äquivalent ist. Das erklärt uns auch, daß gerade diese Methoden die widersprechendste Bewertung in der Literatur finden und daß Nachprüfungen ganz außerordentliche Fehlresultate ergeben (*A. H. Neufeld*, vgl. S. 150, Fußnote 7). Für orientierende Untersuchungen mögen diese Verfahren vielleicht ausreichen, vom Standpunkt des exakten Analytikers sind sie abzulehnen.

Demgegenüber bevorzugen die *kolorimetrischen Methoden* spezifische Reagenzien. Wenn auch die Auswertung meist nicht durch exakte Messung im Kolorimeter, sondern nur durch eine Schätzung mit bloßem Auge erfolgt, so sind doch Fehlerbreiten, wie sie *Neufeld* für einige der eben angeführten Methoden findet, hier durch die Spezifität der Reagenzien ausgeschlossen. Zur kolorimetrischen Bestimmung eignet sich das bereits

[1] *S. H. Bertram*: Biochem. Ztschr. **261**, 202 (1933); **266**, 417 (1933).
[2] *M. Bobtelsky* und *R. Rososkaja-Roseinskaja*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**, 283 (1931).
[3] *B. S. Evans*: Ztschr. analyt. Chem. **91**, 46 (1933).
[4] *A. G. Bajtschikow*: Ztschr. analyt. Chem. **94**, 54 (1933).
[5] *H. Fleischhacker* und *G. Scheiderer*: Klin. Wchschr. **11**, 1550 (1932); **12**, 392 (1933).
[6] *F. Hahn*: Klin. Wchschr. **12**, 390 (1933).
[7] *A. Salvatori*: Chem. Zentralbl. **1934**, II, 2425.
[8] *A. Almeida-Dias*: Ber. ges. Physiol. **87**, 361 (1935).
[9] *F. G. Valdecasas Santamaria*: Ber. ges. Physiol. **78**, 427 (1934).
[10] *F. Holtz* und *Chr. Roggenbau*: Klin. Wchschr. **12**, 1410 (1933).
[11] *L. Pincussen*: Klin. Wchschr. **12**, 1412 (1933).

von *F. Swarts*[1] und später von *H. Baubigny*[2] empfohlene Fluorescein, das mit Brom rotes Eosin bildet. Während *Labat* (vgl. S. 148, Fußnote 2) und *Pillat* (vgl. S. 148, Fußnote 4) das mit Chromschwefelsäure freigemachte Brom noch in eine Fluoresceinlösung abdestillieren, nehmen *F. L. Hahn*[3] und nach ihm auch *Ucko* (vgl. S. 150, Fußnote 9) die Bestimmung im wäßrigen Auszug der Asche selbst vor. Sie puffern die mit Fluorescein versetzte Lösung auf ein $p_H = 5$, machen mit Chloramin das Brom frei und bremsen die Reaktion nach kurzer Zeit ab. Trotz bloßer Schätzung gegen eine Serie von Stammlösungen findet *Hahn* eine Genauigkeit von 5 bis 10% für Brommengen über 2 γ neben dem tausendfachen Überschuß an Chlor.

Das von *R. Lorenz, E. Grau* und *E. Bergheimer*[4] vorgeschlagene Äthylfluorescein ist über die qualitative Anwendung ebensowenig hinausgekommen wie das schon früher von *A. Jolles*[5] als spezifisches Bromreagens erkannte Paradimethylphenylendiamin.

Weit ausgedehntere Verwendung als die Fluoresceinprobe fand eine von *I. Guareschi*[6] aufgefundene und zunächst qualitativ ausgewertete Reaktion: Eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wird durch Spuren freien Broms unter Bildung von Bromfuchsin in spezifischer Weise blauviolett gefärbt. Zum Freimachen des Broms dienen Chromsäure, Chromschwefelsäure oder Permanganat. Für quantitative Zwecke treibt *F. Wünsche*[7] das freie Brom im Luftstrom direkt in das Reagens von *Guareschi* über. *E. Oppenheimer*[8] beschreibt später ein Schätzungsverfahren auf Grund der gleichen Reaktion und *G. Hartwich*[9] verwendet das Reagens bei seiner titrimetrischen Brombestimmung mit Chlorwasser als Indikator. Bei allen diesen Methoden werden jedoch relativ große Brommengen bestimmt, wie sie nur nach Bromzufuhr im Organismus vorhanden sind. Erst *Bernhardt* und *Ucko* (vgl. S. 149, Fußnote 4) suchten mit ihrer Schwellenwertmethode physiologische Bromkonzentrationen dadurch zu erfassen, daß sie die Menge des wäßrigen Aschenauszuges ermittelten, die mit dem Reagens von *Guareschi* nach Chlorwasserzusatz einen eben noch erkennbaren violetten Farbton hervorbrachte. Diese Menge enthielt dann 0,05 mg Brom. Die Methode war sicher nicht genau, aber mit ihr ließ sich in biologischem Material regelmäßig Brom nachweisen.

[1] *F. Swarts*: Bull. acad. Belg. **17**, 359 (1889).
[2] *H. Baubigny*: Compt. rend. **125**, 654 (1897).
[3] *F. L. Hahn*: Mikrochemie **11**, 222 (1935).
[4] *R. Lorenz, E. Grau* und *E. Bergheimer*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **136**, 90 (1924).
[5] *A. Jolles*: Wien. klin. Rundsch. **1898**, Nr. 12; Ztschr. analyt. Chem. **37**, 439 (1898).
[6] *I. Guareschi*: Ztschr. analyt. Chem. **52**, 451, 538, 609 (1913).
[7] *F. Wünsche*: Arch. exper. Pathol. u. Pharm. **84**, 328 (1919).
[8] *E. Oppenheimer*: Arch. exper. Pathol. u. Pharm. **89**, 17 (1921).
[9] *G. Hartwich*: Biochem. Ztschr. **107**, 202 (1920).

Unabhängig von *Guareschi* entwickelten fast zur gleichen Zeit *G. Denigès* und *L. Chelle*[1] ein auf derselben Reaktion beruhendes Verfahren, das besonders in Frankreich bevorzugt wird. Als Reagens dient eine durch verdünnte Schwefelsäure entfärbte Fuchsinlösung. Mischt man dieses Reagens mit der Untersuchungslösung, setzt Chromschwefelsäure zu und schüttelt mit Chloroform aus, so färbt sich die Chloroformschicht violett. Mit Hilfe von Stammlösungen, die in gleicher Weise behandelt werden, läßt sich ein vorhandener Bromgehalt schätzen. Die Untersuchungen von *Damiens* (vgl. S. 148, Fußnote 5) stützen sich auf dieses Verfahren, das von verschiedenen Autoren leicht modifiziert wurde. *J. Frezouls*[2] oxydiert mit Persulfat und Schwefelsäure, *Guillaumin* und *Merejkowsky* (vgl. S. 157, Fußnote 1) glauben, daß die Reaktion durch Zusatz einer Spur Nitrit empfindlicher werde. *Olszycka* (vgl. S. 155, Fußnote 2) mißt die Violettfärbung des Chloroforms im Stufenphotometer. Da das *Beer*sche Gesetz nicht streng gilt, sind solche Messungen mit Vorsicht zu werten. *Indovina* (vgl. S. 150, Fußnote 5) oxydiert mit Chlorwasser, schüttelt mit Amylalkohol aus und kolorimetriert in einem Mikrokolorimeter gegen Standardlösungen, wobei 7 γ Brom als unterste Erfassungsgrenze gelten.

Nach *V. A. Stenger* und *I. M. Kolthoff*[3] eignet sich auch *Phenolrot* zur Bestimmung kleinster Bromspuren. Es reagiert mit sehr stark verdünnter Hypobromitlösung in entsprechend gepuffertem Milieu unter Bildung von Tetrabromphenolsulfophthalein, dessen blauviolette Farbe bei einem $p_H = 5$ noch die Schätzung einer Bromspur von 2,5 γ mit 10% Genauigkeit ermöglicht.

Ein einfaches kolorimetrisches Verfahren wurde von *Walter* (vgl. S. 151, Fußnote 3) auf eine von *J. H. Bill*[4] angegebene Reaktion gegründet: Bromide geben auch in Anwesenheit von Chloriden mit Goldchlorid eine gelbe bis orangerote Farbe, die gegen eine Standardlösung gemessen werden kann. Die Methode ist nicht absolut genau, da die Nuance der Färbung mit dem Salzgehalt der Untersuchungslösung wechselt und so die Kolorimetrie erschwert; immerhin wurden damit bei einer Reihe klinischer Untersuchungen vergleichbare Werte erhalten.[5–9]

[1] *G. Denigès* und *L. Chelle*: Compt. rend. **155**, 1010 (1912).

[2] *J. Frezouls*: Chem. Zentralbl. **1934**, II, 2864.

[3] *V. A. Stenger* und *I. M. Kolthoff*: Journ. Amer. chem. soc. **57**, 831 (1935).

[4] *J. H. Bill*: Chem. News **17**, 208 (1868).

[5] *O. Wuth* und *A. Hennicke*: Ztschr. f. Neurolog. **145**, 721 (1933).

[6] *F. H. Ritter*: Ztschr. f. Neurolog. **148**, 112 (1933).

[7] *W. Malamud*, *J. Brown* und *B. M. Mullins*: Proc. soc. exp. biol. med. **31**, 733 (1934).

[8] *S. Katzenelbogen* und *T. Czarski*: Proc. soc. exp. biol. med. **32**, 136 (1934).

[9] *F. Fremont-Smith*, *M. E. Dailey* und *D. H. Sloan*: Arch. of Neur. **33**, 764 (1935).

Der Versuch, Bromspuren durch *elektrometrische Titration* zu bestimmen, ist bis heute nicht recht geglückt (*H. Paal* und *G. Motz*[1]). Das liegt zum Teil an der Kleinheit der gesuchten Brommengen. Unter Anwendung einer versilberten Platindrahtelektrode und einer Mercurosulfatzelle als Vergleichselektrode titrieren *E. Zintl* und *K. Betz*[2] in reinen Bromidlösungen noch Bromgehalte von 70 γ mit $^1/_{1000}$ n-Silbernitrat. Das sind Mengen, die kaum an den Bromgehalt biologischen Materials heranreichen. In Wirklichkeit liegt die Erfassungsgrenze weit höher, da schon ein geringer und bei biologischen Stoffen unvermeidlicher Chlorgehalt zu außerordentlich schwankenden Werten führt. Der Übergang der Bromkurve in die Chlorkurve ist selbst bei Titration von mg-Mengen Brom nicht besonders scharf und von vielen Autoren wird diese „Zone" des Potentialsprunges nur graphisch ausgewertet. Zur Bestimmung physiologischer Brommengen eignet sich daher keines der bisher bekannten Verfahren, wohl aber liefern sie verläßliche Werte, wenn im Blut und Harn ein über die Norm gesteigerter Bromgehalt ermittelt werden soll (*F. Frey*[3], *A. B. Hastings* und *H. B. van Dyke*,[4] *S. Gilde*,[5] *Vladimirov* und *Epstein* (vgl. S. 156, Fußnote 5), *S. K. Tschirkow*.[6]

Wie so oft, hat auch beim Brom eine biologische Fragestellung viel zur Entwicklung neuer mikroanalytischer Methoden beigetragen. Wenn sie uns auch über eine lebenswichtige, besondere Funktion des physiologischen Broms keinen Aufschluß bringen konnten, so bleibt ihnen doch noch praktische Bedeutung genug und ihr Wert wird dadurch nicht herabgemindert, daß das vielbeachtete Bromproblem von einem Stern erster Größe zur früheren bescheidenen Helligkeit abgeblaßt ist.

[1] *H. Paal* und *G. Motz*: Klin. Wchschr. **1936**, I, 788.
[2] *E. Zintl* und *K. Betz*: Ztschr. analyt. Chem. **74**, 330 (1928).
[3] *E. Frey*: Arch. exper. Path. u. Pharm. **163**, 393 (1932).
[4] *A. B. Hastings* und *H. B. van Dyke*: Journ. biol. Chemistry **92**, 13 (1931).
[5] *S. Gilde*: Annal. chim. **11**, 234 (1935).
[6] *S. K. Tschirkow*: Ztschr. analyt. Chem. **105**, 132 (1936).

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Cimerman, Ch. und *Wenger, P.* (Lab. d'analyse de l'Univ. de Genève): Micro-séparations du zinc par l'o-oxyquinoléine. Arch. Sciences physiques nat., Genève (5), **19**, 162 (1937).

Feigl, F. (Wien, II. chem. Univ.-Laboratorium): Über die analytische Verwendung von Sulfin- und Seleninsäuren. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 535 (1937). Prioritätsanspruch.

Harteck, P. (Hamburg): Bestimmungsmethoden des schweren Wasserstoffs. Ztschr. Elektrochem. **44**, 3 (1938). Übersichtsvortrag.

Hofmann, U. und *König, E.* (Chem. Institute d. Universitäten Münster und Rostock): Untersuchungen über Graphitoxyd. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **234**, 311 (1938). Ein Mikrokristallbild.

Hynes, W. A. und *Yanowski, L. K.* (Analyt. Laboratories of Fordham Univ., New York): Studies on the application of salts of complex cations to the microscopic detection of anions. III. 1.2-Dinitritotetramminocobaltic nitrate (flavocobaltic nitrate). Mikrochemie **23**, 280 (1938).

Kramer, G. (Hamburg; Leipzig, Physik.-chem. Inst. d. Univ., Chem. Abt.): Nachweise verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen. Ztschr. analyt. Chem. **111**, 169 (1937).

Lindner, R. und *Kirk, P. L.* (Div. of Biochem., Univ. of Calif. Med. School, Berkeley, Calif.): Quantitative drop analysis. X. Determination of sodium. Mikrochemie **23**, 269 (1938).

[1] 1. Jänner 1938 bis 1. März 1938. — Hier werden nur Arbeiten angeführt, die methodisch Neues bieten oder alte Arbeitsweisen in neuer Anordnung enthalten. Arbeiten, die wohl neue Ergebnisse irgendwelcher Art bringen, aber chemisch nichts Neues bieten, werden nicht berücksichtigt.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochemie, Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Angew. Chem.; Chem. Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Martini, A. („Instituto de Investigaciones Microquímicas" de la Universidad del Litoral, Rosario, Argentinien): Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineral-Analyse. VI. Serie. Mikrochemie **23**, 159 (1937).

Pavelka, F. (Chem. Lab. d. Radiowerkes E. Schrack, A. G., Wien): Über die Bedeutung der Grenzfläche als Reaktionspartner. Mikrochemie **23**, 202 (1937).

Rey, M., Herbiet, H. und *Coheur, P.* (vorgelegt von *Guillet, L.*): L'influence des sels de cobalt sur le comportement anodique du plomb dans un électrolyte sulfaté. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 179 (1938).

Rohner, F. (Chem. Abt. d. Pathol. Inst., Univ. Basel): Dithizon als Hilfsmittel in der Emissionsspektralanalyse. Helv. chim. Acta **21**, 23 (1938).

Rosenthaler, L. (Bern): Kleine mikrochemische Beiträge XV. Mikrochemie **23**, 194 (1937).

Rosenthaler, L. (ebenda): Kristallfällungen einfacher und komplexer Azide. Mikrochemie **23**, 325 (1938). Anerkennung eines Prioritätsanspruches von *R. Uzel.*

Schales, O. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu [Dorpat], Estland): Empfindliche Methoden zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd und seine Entstehung bei einigen Dehydrierungsvorgängen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 447 (1938).

Schröer, E. (Berlin, phys.-chem. Inst. d. Univ.): Eine rasch arbeitende Methode, Helium (Neon) in Gasgemischen exakt zu bestimmen. Ztschr. analyt. Chem. **111**, 161 (1937).

Šemjakin, F. M. und *Volkova, V. A.* (Analyt. Lab. IONCH der Akad. Wiss. d. USSR.): Untersuchung über potentiometrische Titriermethoden des Cers, Lanthans und Thoriums in Form von Ferrocyaniden. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) (7), **69**, 1328 (1937).

Snyder, J. C. (Surgical Laboratories of the Harvard Medical School at the Massachusetts General Hosp., Boston): A note on the use of the *Haldane* apparatus for the analysis of gases containing ether vapor. Journ. biol. Chemistry **122**, 21 (1938).

Spacu, G. und *Pop, A.* (Lab. f. anorg. u. analyt. Chem., Univ. Cluj, Rumänien): Eine neue gravimetrische Halbmikromethode zur Bestimmung des Antimons. Ztschr. analyt. Chem. **111**, 254 (1938).

Trtílek, J. (Inst. f. exper. Pathol. d. Komenský-Univ., Bratislava): Merkurimetrische Mikro-Bestimmung des Silbers. Mikrochemie **23**, 190 (1937).

Wenger, P., Cimerman, Ch. und *Corbaz, A.* (Lab. d'analyse microchimique de l'Univ. de Genève): Sur le microdosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique. II. Arch. Sciences physiques nat., Genève (5), **19**, 157 (1937).

Wenger, P., Cimerman, Ch. und *Corbaz, A.* (ebenda): Dasselbe. III. Arch. Sciences physiques nat., Genève (5), **19**, 160 (1937).

Yanowski, L. K. und *Hynes, W. A.* (Analytical Laboratories of Fordham Univ., New York, N. Y.): Studies on the application of salts of complex cations to the microscopic detection of anions. II. 1,6-Dinitrotetramminocobaltic chloride (croceocobaltic chloride). Mikrochemie **23**, 143 (1937).

Young, R. C. und *Irvine, J. W., jun.* (Research Lab. of Inorganic Chemistry, Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass.): The preparation of two lower oxides of rhenium. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2648 (1937). Zum Teil unter Verwendung von Mikroarbeitsweisen.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

De Toeuf, G. (Lab. de chim. biol. de l'Inst. Solvay de Physiol., Fac. de Médecine de L'Univ. libre de Bruxelles): Le potentiel d'oxydoréduction du cytochrome de la levure de boulangerie. Journ. chim. phys. **34**, 741 (1937).

Gorškov, G. V. und *Ionov, V. N.* (State Radium Institute, Leningrad): A new method of identifying radium, mesothorium I and radiothorium in sealed preparations. Compt. rend. (Doklady) Acad. Sciences URRS. **17**, 15 (1937).

Haïssinsky, M. und *Emmanuel-Zavizziano, Mme.* (keine Ortsangabe): Recherches électrochimiques sur le titane. Journ. chim. phys. **34**, 641 (1937).

Harteck, P. (Hamburg): Bestimmungsmethoden des schweren Wasserstoffs. Ztschr. Elektrochem. **44**, 3 (1938). Übersichtsvortrag.

Ives, D. J. G. (Birkbeck Coll., London, E. C. 4): Isotopic exchange reactions of organic compounds. Part II. A survey of the monocarboxylic acid series. Journ. chem. Soc. London **1938**, 81.

Hosenfeld, M. (München): Die Oligodynamie in Theorie und Praxis. I, II. Chem.-Ztg. **62**, 3, 20 (1938). Übersicht.

Iwase, E. und *Iimori, S.* (Inst. of Phys. a. Chem. Res., Komagome, Hongo, Tokyo): The cathodo-luminiscence of luminescent calcium silicate. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **34**, 173 (1937).

Kubokawa, M. (Lab. of Phys. Chemistry, Kyoto Imp. Univ.): A study of the energy distribution of the active centres of catalysts by the adsorption of poisonous substances. Rev. Phys. Chem. Japan **11**, 202 (1937).

Maas, J. (Amsterdam, Univ.): Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part LXXI. An empirical study of the factors of the diffusion current. Coll. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 42 (1938).

McMeekin, Th. L., Cohn, E. J. und *Blanchard, Muriel H.* (Dept. of Physical Chemistry, Harvard Med. School, Boston, Mass.): Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. X. The solubility of cystine in solutions of chlorides and sulfates. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2717 (1937).

Melville, H. W. (Colloid Sci. Lab., Cambridge, Engl.): The photochemical polymerization of methyl methacrylate vapour. Proceed. Roy. Soc., London **163**, 511 (1937).

Miley, H. A. (Metallurgical Laboratories of Cambridge Univ., Engl.): Copper oxide films. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2626 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

Pavelka, F. (Chem. Lab. d. Radiowerkes E. Schrack A. G., Wien): Über die Bedeutung der Grenzfläche als Reaktionspartner. Mikrochemie **23**, 202 (1937).

Pirsch, J. (Pharmaz.-chem. Univ.-Lab., Wien): Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunktserniedrigung und ihre theoretischen Voraussetzungen. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Größe der Gitterkräfte bei organischen Verbindungen. Angew. Chem. **51**, 73 (1938).

Sata, N. (Chem. Inst. d. Kais. Univ., Osaka; Siomi-Inst. f. physikal. u. chem. Forschungen): Über das durch Zersetzen von Schwefelwasserstoffwasser hergestellte disperse System von Schwefel und dessen Reaktion mit dispersem Quecksilber. Bull. chem. Soc. Japan **12**, 536 (1937). Mikrokristallbilder.

Stull, D. R. (Dept. of Chemistry, The John Hopkins Univ., Baltimore, Md.): A semi-micro colorimeter for measuring heat capacities at low temperatures. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2726 (1937).

Winkel, A. und *Siebert, H.* (Kais. Wilh.-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem): Die Adsorption an der Quecksilbertropfelektrode im Zusammenhang mit den Maxima der polarographischen Stromspannungskurven. Ztschr. Elektrochem. **44**, 127 (1938).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Butenandt, A. und *Heusner, A.* (Kais. Wilh.-Inst. f. Biochemie, Berlin-Dahlem): Über Δ^4-Androstendiol-(3.17). Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 198 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Butenandt, A. und *Müller, G.* (Org.-chem. Inst. der Techn. Hochschule Danzig; Kais. Wilh.-Inst. f. Biochemie, Berlin-Dahlem): Über Pregnanolon-(3.20). Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 191 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Eegriwe, E. (Chem. Inst. d. Univ. Riga): Zum mikrochemischen Nachweis einiger Phenole. Mikrochemie **23**, 173 (1937).

Ercoli, A. und *Mamoli, L.* (Ist. Sieroterapico Milanese, Mailand): Umwandlung des Δ^4-Androstendions in Aetio-cholan-dion-(3.17) mittels eines enzymatischen Extraktes von Hengsthoden. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 156 (1938). Zum Teil halbmikro- bis mikropräparativ.

Friedrich, A. (mit *Mandl, F.*) (Wien, Inst. f. med. Chemie): Über die Beanspruchung des Bleidioxyds in der Mikro-Elementaranalyse. Mikrochemie **23**, 129 (1937).

Hambersin, J. M. (keine Ortsangabe): Recherche et dosage de l'aldéhyde formique à l'état de traces. Bull. Soc. chim. Belg. **46**, 519 (1937).

Heilbron, I. M., Jackson, H., Jones, E. R. H. und *Spring, F. S.* (Manchester, Univ.): Studies in the sterol group. Part XXXIV. The determination of 6-keto-cholestanyl-acetate. Journ. chem. Soc. London **1938**, 102. Zum Teil halbmikropräparativ.

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem." Siehe auch unter IV, VI, VII.

Hirschmann, H. und *Wintersteiner, O.* (Dept. of Biol. Chem., Coll. of Physicians a. Surgeons, New York): The isolation of estrogenic diols from the urine of pregnant mares. Journ. biol. Chemistry **122**, 303 (1938). Größtenteils halbmikro- bis mikropräparativ.

Ichiba, A. (Inst. of Phys. a. Chem. Res., Komagome, Hongo, Tokyo): On the phytosterol in wheat germ oil. II. Preliminary report on a new sterol. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **34**, 116 (1937). Mikrokristallbilder.

Ichiba, A. (ebenda): On the unsaponifiable matter of wheat germ oil. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **34**, 121 (1937). Mikrokristallbilder.

Keston, A. S., Rittenberg, D. und *Schoenheimer, R.* (Dept. of Biol. Chem., Coll. of Physicians a. Surgeons, Columbia Univ., New York): Determination of deuterium in organic compounds. Journ. biol. Chemistry **122**, 227 (1938).

Kiessling, W. und *Schuster, Ph.* (Kais. Wilh.-Inst. f. Med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Physiologie): Über die sterische Zugehörigkeit der biologischen Glycerin-α-phosphorsäure und Glycerinsäure-3-phosphorsäure. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 123 (1938). Mikrokristallwasserbestimmung; Mikrokristallbilder.

Lacourt, A. (Univ. de Bruxelles, Fac. des Sciences, Lab. du Prof. Dr. *H. Wuyts*): Le microdosage volumétrique direct des halogènes dans les substances organiques. (Méthode par hydrogénation.) Mikrochemie **23**, 308 (1938).

Lynen, F. und *Wieland, U.* (Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss., München): Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes. Liebigs Ann. **533**, 93 (1937). Ein Mikrokristallbild.

Martini, A. („Instituto de Investigaciones Microquímicas" de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien): Über eine neue mikrochemische Differenzialreaktion des Brucins und Strychnins. Mikrochemie **23**, 164 (1937).

Merz, K. W. und *Krebs, K. G.* (Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ. Königsberg i. Pr.): Beitrag zur Halbmikro-Acylbestimmung. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 302 (1938).

Murahashi, Sh. (Inst. of Phys. a. Chem. Res., Komagome, Hongo, Tokyo): Über die Riechstoffe des Matsutake (*Armillaria Matsutake* Ito et Imai, Agaricaceae). II. Mitteilung. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **34**, 155 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Parrod, J. (vorgelegt von *Urbain, G.*): Une réaction du dihydroxy-malonate d'éthyle. Application à la recherche de l'acide mésoxalique. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 355 (1938).

Pirsch, J. (Pharmaz.-chem. Univ.-Lab., Wien): Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunktserniedrigung und ihre theoretischen Voraussetzungen. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Größe der Gitterkräfte bei organischen Verbindungen. Angew. Chem. **51**, 73 (1938).

Rosenthaler, L. (Bern): Kleine mikrochemische Beiträge XV. Mikrochemie **23**, 194 (1937).

Rutherford, H. A., *Harris, M.* und *Smith, A. L.* (für die Amer. Assoc. of Textile Chemists and Colorists, Washington, D. C.): Estimation of amino nitrogen in insoluble proteins. Journ. Research Nat. Bur. Standards **19**, 467 (1937).

Reihlen, H. (Chem. Inst. d. Univ. Tübingen): Automatische Elementaranalyse. Mikrochemie **23**, 285 (1938).

Ruzicka, L. und *Hofmann, K.* (Org.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich): Sexualhormone XXVIII. Bereitung der Δ^5-3-trans, 17-Dioxy-ätio-cholansäure aus Δ^5-trans-Dehydro-androsteron. Helv. chim. Acta **21**, 88 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Schales, O. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu [Dorpat], Estland): Empfindliche Methoden zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd und seine Entstehung bei einigen Dehydrierungs-Vorgängen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 447 (1938).

Slotta, K. H. und *Fraenkel-Conrat, H. L.* (Chem. Abt. d. Instituto Butantan, São Paulo, Brasilien): Schlangengifte. II. Mitteilung: Über die Bindungsart des Schwefels. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 264 (1938).

Sokoloff, A. G. (Forschungsinst. f. Düngemittel u. Schädlingsbekämpfung, Moskau): Bemerkung zur Arbeit: „Comparative microscopic tests of anabasine and its related compounds, its purification and some physical constants" von *M. E. Zerbey*, *M. T. Orinick* und *M. L. Willard*. Mikrochemie **23**, 147 (1937).

Späth, E. und *Gruber, W.* (II. Chem. Lab., Univ. Wien): Die Konstitution des Kellins (aus *Ammi visnaga*). (I. Mitteilung über natürliche Chromone.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 106 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Tiedcke, C. (Labor. of Microchemistry, New York City): Zur Ausführung der Mikro-Halogen- und Schwefelbestimmung nach *Carius*. Mikrochemie **23**, 301 (1938).

Tischer, J. (Institute f. Pflanzenernährung u. f. allg. Chem. d. Landwirtsch. Abt. d. Prager. Dtsch. Techn. Hochschule u. in Tetschen-Liebwerd): Über die Polyenpigmente der Blaualge *Aphanizomenon flos-aquae*. I. (Carotinoide der Süßwasseralgen. IV. Teil.) Ztschr. physiol. Chem. **251**, 109 (1938). Mikrokristallbilder. Zum Teil halbmikropräparativ.

Unterzaucher, J. und *Bürger, K.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule München): Über die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 429 (1938).

Vercellone, A. und *Mamoli, L.* (Istit. di Perfezionamento in Chimica Industriale „Giuliana Ronzoni"; Ist. Sieroterapico Milanese, Mailand): Über biochemische Dehydrierung in der Reihe des Keimdrüsenhormons. Weiterer Beitrag zur Genese der Sexualhormone. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 152 (1938). Halbmikropräparativ.

Wald, G. und *Zussman, H.* (Biol. Laboratories of Harvard Univ., Cambridge, Mass.): Carotenoids of the chicken retina. Journ. biol. Chemistry **122**, 449 (1938).

Woolley, D. W. und *Peterson, W. H.* (Depts. of Agric. Chem. a. Agric. Bacteriol., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): The chemistry of mold tissue. XIV. Isolation of cyclic choline sulfate from *Aspergillus Sydowi*. Journ. biol. Chemistry **122**, 213 (1938). Mikrokristallbild. Zum Teil halbmikropräparativ.

Zechmeister, L. und *Tuzson, P.* (Univ. Pécs, Ungarn): Spontaneous isomerization of lycopene. Nature **141**, 251 (1938).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Allara, E. (Lab. d'histologie de la Fac. de médecine de Lyon): Sur la microincinération d'organes riches en substances lipoïdes par la méthode de *Schultz-Brauns*. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 1136 (1937).

Bernheim, F. und *Bernheim, Mary L. C.* (Depts. of Physiol. a. Pharmacol. and Biochemistry, Duke Univ. School of Med., Durham, N. C.): The choline oxidase of liver. Amer. Journ. Physiol. **121**, 55 (1938).

Booth, V. H. (Physiol. Lab., Cambridge, Engl.): The carbonic anhydrase inhibitor in serum. Journ. Physiol. **91**, 474 (1937).

Boyden, Ruth und *Potter, V. R.* (Dept. of Agric. Chemistry, Univ. of Wisconsin, Madison): On the form of copper in blood plasma. Journ. biol. Chemistry **122**, 285 (1938).

Breusch, F. L. (Med.-chem. Inst. d. Univ. Szeged, Ungarn): Die quantitativen Verhältnisse von Fumarase und Succinodehydrase in verschiedenen Geweben. Biochem. Ztschr. **295**, 101 (1937).

Brooks, G. (vorgelegt von *Bertrand, G.*): Détermination des spectres de fluorescence des cendres isolées des tissus de *Rana esculenta*. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 1465 (1937).

Cahen, Antoinette (Inst. de biol. clinique, hôpital Cochin, Paris): Extraction de l'adrénaline du sang total, des hématies et du plasma. Applications au dosage. Compt. rend. Soc. Biologie **127**, 221 (1938).

Crabtree, Muriel G. und *Maizels, M.* (Dept. of Clinical Pathol., Univ. Coll. Hospital, London): The sodium content of human erythrocytes. Biochemical Journ. **31**, 2153 (1937). Kritische Arbeit.

Damiens, A. (Paris 6 , Lab. de chim. minérale, 4 Avenue de l'Observatoire): Le brome chez les êtres vivants. Son cycle dans la nature. Chem. Weekbl. **35**, 23 (1938). Übersicht und Analysenmethoden.

Deuticke, H. J. und *Zens, W.* (Chem. Abt. d. Physiol. Inst., Univ. Bonn): Über die Glykolyse in der Leber. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 233 (1938).

Deutsch, A., *Eggleton, Marion, G.* und *Eggleton, Ph.* (Dept. of Physiol., The Univ., Edinburgh): The use of sodium sulphate for the preparation of concentrated protein-free tissue extracts. Biochemical Journ. **32**, 203 (1938). Mikrokristallbilder.

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochemie; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend. Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Dowden, H. C. (Nat. Inst. f. Research in Dairying, Univ. of Reading): Note on the quantity of theobromine in the milk of cows fed on a diet including this alkaloid. Biochemical Journ. **32**, 71 (1938). Anwendung einer Methode von *Kunz*.

D'Silva, J. L. (Dept. of Physiol., St. Bartholomew's Hosp. Med. Coll., London, E. C. 1): The chemical determination of adrenaline in solutions containing protein. Biochemical Journ. **31**, 2171 (1937).

Dulière, W.-L. (Foundation médicale Reine Elisabeth, Bruxelles): Adaptation gravimétrique de la méthode de *Howe* pour le dosage des albumines et des globulines dans le sérum. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 924 (1937).

Dumazert, C. und *Penet, G.* (Lab. de chim. biol. de la Fac. de méd. et de pharmacie, Marseille): Sur l'évolution et le rendement en alcool de la fermentation du glucose en solution très diluée par les levures. Compt. rend. Soc. Biologie **127**, 75 (1938). Halbmikromethode.

Dumazert, C. und *Penet, G.* (ebenda): La formation de l'alcool au cours de la fermentation du „sucre" sanguin et la nature des glucides plasmatiques. Compt. rend. Soc. Biologie **127**, 78 (1938). Weiteres über obenerwähnte Halbmikromethode.

Eichelberger, Lilian (Lasker Foundation for Med. Research and Dept. of Med., Univ. of Chicago, Chicago): The exchange of salt and water between muscle and blood. IV. Correction of values for volume phases of skeletal muscle. Methods for determination of blood volume in muscle. Journ. biol. Chemistry **122**, 323 (1938).

Elsden, S. R. (Biochemical Lab., Univ. of Cambridge, Engl.): The effect of CO_2 on the production of succinic acid by *bact. coli commune*. Biochemical Journ. **32**, 187 (1938).

Ettori, J. und *Grangaud, R.* (Lab. de chim. biol. de la Fac. de médecine, Alger): Note sur l'élimination du fer au cours du dosage du calcium des milieux biologiques. Compt. rend. Soc. Biologie **127**, 144 (1938).

Evans, W. Ch. und *Raper, H. St.* (Physiology Dept., Univ. of Manchester): A comparative study of the production of *l*-3:4-dihydroxyphenylalanine from tyrosine by tyrosinase from various sources. Biochemical Journ. **31**, 2155 (1937).

Fischer, H. und *Herrle, K.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule München): Einwirkung von Licht auf Porphyrine. (I. Mitteilung.) Überführung von Aetioporphyrin I in bilirubinoide Farbstoffe. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 85 (1938). Mikrokristallbilder; Chromatographie; halbmikropräparativ.

Flaschenträger, B. und *Müller, P. B.* (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Zürich): Zur Biologie der Oxalsäure. I. Mikrobestimmung der Oxalsäure im Harn und Blut. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 52 (1938).

Florkin, M. (Lab. de chim. physiol., Inst. Léon Fredericq, Univ. de Liége): Principes d'une méthode de dosage de l'acide glucuronique. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 917 (1937).

Fontaine, M. und *Busnel, R.-G.* (vorgelegt von *Portier, P.*): Sur la localisation et le rôle de la flavine ou d'un corps voisin de la flavine dans la peau des poissons. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 372 (1938).

González, L. M. (San Juan, Puerto Rico): Value of the *Hagedorn-Jensen* method for determining pentoses and other reducing sugars formed by hydrolysis of polysaccharides. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 280 (1937).

Gorbach, G. und *Kostič, M.* (Biochem. Inst. d. Techn. Hochschule Graz): Zur Verwendbarkeit des *Emich*schen Filtrierstäbchens für das „Zehntelmilligramm"- und „Gamma"-Verfahren. Mikrochemie **23**, 176 (1937).

Green, D. E., Needham, Dorothy M. und *Dewan, J. G.* (Biochemical Lab., Cambridge, Engl.): Dismutations and oxidoreductions. Biochemical Journ. **31**, 2327 (1937).

Gruzewska, Z. und *Roussel, G.* (Paris): Le manganèse dans le foie embryonnaire. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 965 (1937).

Hartzler, Eva R. (Div. of Biochemistry, The Mayo Foundation, Rochester, Minn.): A note on the determination of potassium by the method of *Shohl* and *Bennett*. Journ. biol. Chemistry **122**, 19 (1938).

Hosenfeld, M. (München): Die Oligodynamie in Theorie und Praxis. I, II. Chem.-Ztg. **62**, 3, 20 (1938). Übersicht.

Hosoi, K. (Med.-chem. Inst. d. Kais. Univ., Sendai): Über die Gesamtmenge der organischen Säuren im frischen und bebrüteten Hühnerei. Jap. Journ. Med. Sci. II. Biochemistry **3**, 249 (1937).

Inderjit Singh (Physiol. Lab., Cambridge, Engl.): Factors affecting the sodium, potassium and total base content of the anterior retractor of the byssus of *Mytilus edulis*. Journ. Physiol. **91**, 398 (1937).

Ishihara, M. und *Iwao, T.* (Physiol. Inst. d. Kais. Kyushu-Univ., Fukuoka, Japan): Über den Histamingehalt des Herzens. Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **188**, 110 (1937).

James, G. V. (34, Kingsway, Huyton, Liverpool): The excretion of sodium cyanide when administered intravenously in small doses. Analyst **63**, 99 (1938).

Kamiya, S. (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ., Sendai): On the behaviour of oxalic acid in the animal organism, especially in liver and muscle. Jap. Journ. Med. Sci. II. Biochemistry **3**, 289 (1937).

Kamiya, S. (Med.-chem. Inst., Kais. Univ., Sendai): Über die flüchtigen Amine und Aminosäuren im normalen und pathologischen Harn, mit besonderer Rücksicht auf septische Zustände. Jap. Journ. Med. Sci. II. Biochemistry **3**, 305 (1937).

Kamiya, S., Noye, Y. und *Sato, H.* (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ. Sendai): A note on the direct determination of oxalic acid in blood, by precipitation with cerium salt, as described by *Suzuki*. Jap. Journ. Med. Sci. II. Biochemistry **3**, 317 (1937).

Kosterlitz, H. W. (Physiol. Lab., Marischal Coll., Univ. of Aberdeen): The presence of a galactose-phosphate in the livers of rabbits assimilating galactose. Biochemical Journ. **31**, 2217 (1937). Enthält eine Bestimmung des Galactose- und Glucosegehaltes von Phosphorsäureestern und ihren Hydrolyseprodukten.

Krebs, H. A. (Dept. of Pharmacol., Univ. of Sheffield): Micro-determination of α-ketoglutaric acid. Biochemical Journ. **32**, 108 (1938).

Kuhn, R. und *Desnuelle, P.* (Kais. Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chem.): Zur Bestimmung von Sulfhydrylgruppen in Proteinen. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 14 (1938).

Kuhn, R. und *Desnuelle, P.* (ebenda): Über die Isolierung von Arginin, Histidin, Lysin, Glutaminsäure und Asparaginsäure aus gelbem Ferment. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 19 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

Kuhn, R. und *Desnuelle, P.* (ebenda): Über die Bindung von Silberionen durch das gelbe Ferment und dessen Eiweißkomponente. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 23 (1938).

Laufberger, V. (Inst. de physiol., Univ. Charles IV, Prag): Sur la cristallisation de la ferritine. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1575 (1937). Ein Mikrokristallbild.

Lemberg, R., Cortis-Jones, B. und *Norrie, M.* (Inst. f. Med. Research, Royal North Shore Hosp., Sydney, New South Wales): Coupled oxidation of ascorbic acid and haemochromogens. Biochemical Journ. **32**, 149 (1938).

Lemberg, R., Cortis-Jones, B. und *Norrie, M.* (ebenda): Chemical mechanism of the oxidations of protohaematin to verdohaematin. Biochemical Journ. **32**, 171 (1938).

Lindner, R. und *Kirk, P. L.* (Div. of Biochem., Univ. of Calif. Med. School, Berkeley, Calif.): Quantitative drop analysis. X. Determination of sodium. Mikrochemie **23**, 269 (1938).

Lineweaver, H. (Biochemical Nitrogen Fixation Section, Fertilizer Research Div., Bureau of Chemistry a. Soils, U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C.): The solubility and chemical and physical absorption of nitrogen gas in azotobacter cells. Journ. biol. Chemistry **122**, 549 (1938).

Man, Evelyn B. und *Gildea, E. F.* (Dept. of Psychiatry and Mental Hygiene, Yale Univ. School of Medicine, New Haven, Conn.): Notes on the extraction and saponification of lipids from blood and blood serum. Journ. biol. Chemistry **122**, 77 (1938).

Marshall, E. K. jun. (mit *Babbitt, Dorothea*) (Dept. of Pharmacol. a. Exp. Therapeutics, John Hopkins Univ., Baltimore): Determination of sulfanilamide in blood and urine. Journ. biol. Chemistry **122**, 263 (1938).

Martinson, E., Fetissenko, J., Sokolowa, L., Solianikowa, V. und *Troitzki, G.* (keine Ortsangabe): Influence des vitamines sur l'activité des ferments protéolytiques. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1521 (1937). Enthält Mikromethoden, zum Teil in neuer Anordnung.

Martini, E. und *Torda, Clara* (Physiol. Inst. d. Kön. Univ., Mailand): Die cholesterinesterasische Aktivität des Muskels nach Durchschneidung des Rückenmarks und nach Denervierung. Klin. Wchschr. **17**, 97 (1938).

Müller, A. (Genf): Chemische Studien am ikterischen Harn. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 1 (1938). Zum Teil mikrochemisch.

Perlman, I., Ruben, S. und *Chaikoff, I. L.* (Div. of Physiol. of the Med. School and the Dept. of Chemistry of the Univ. of California, Berkeley, Calif.): Radioactive phosphorus as an indicator of phospholipid metabolism. I. The rate of formation and destruction of phospholipids in the fasting rat. Journ. biol. Chemistry **122**, 169 (1938).

Raoul, Y. (keine Ortsangabe): Dosage de l'azote sérique n'appartenant ni aux protéides complexes ni aux composés azotés de bas poids moléculaire. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1361 (1937).

Rizzo, A. (Istit. di Patol. gener. e Clin. oculistica della R. Univ. di Messina): Contributo alla biochimica del cristallino. I. Sulla presenza di P labile e sul comportamento di altri complessi fosforati. Boll. Soc. Ital. Biol. sperim. **12**, 810 (1937).

Roche, J., Filippi, Angèle und *Leandri, Antoinette* (†) (Lab. de Chim. biol. de la Fac. de Médecine et Pharmacie, Marseille): Recherches sur l'ossification. III. La phosphatase des os longs aux diverses étapes de la croissance. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1314 (1937).

Scudi, J. V. (Dept. of Pathol., Harlem Hosp., New York): The determination of sulfanilamide (p-aminobenzenesulfonamide) in biological media. Journ. biol. Chemistry **122**, 539 (1938).

Shaw, F. H. (Dept. of Physiol., Pharmacol. a. Biochem., Univ. Coll., London): The estimation of adrenaline. Biochemical Journ. **32**, 19 (1938).

Shindo, Ts. (Innere Abt. d. Dairen-Hosp., Dairen, Südmandschurei): Nachweis von Brenztraubensäure im Blute. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 285 (1938).

Stern, K. G. und *Salomon, K.* (Marine Biol. Lab., Woods Hole; Lab. of Physiol. Chemistry and Lab. of Pharmacol. a. Toxicol., Yale Univ. School of Med., New York): On ovoverdin, the carotenoid-protein pigment of the egg of the lobster. Journ. biol. Chemistry **122**, 461 (1938). Eine mikrokolorimetrische Bestimmung; sonstige Versuche mit Mikromengen.

Stern, K. G. und *White, A.* (Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): Studies on the constitution of insulin. III. The acetylation of insulin by ketene. Journ. biol. Chemistry **122**, 371 (1938).

Stilo, A. (Istit. di Patol. gener. della R. Univ. di Messina): Contributo alla microchimica della retina. Boll. Soc. Ital. Biol. sperim. **12**, 808 (1937).

Stotz, E., Harrer, C. J., Schultze, M. O. und *King, C. G.* (Dept. of Chem., Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh): The oxydation of ascorbic acid in the presence of guinea pig liver. Journ. biol. Chemistry **122**, 407 (1938).

Sullivan, M. X. und *Hess, W. C.* (Chemo-med. Research Inst., Georgetown Univ., Washington, D. C.): The effect of pyruvic acid on the estimation of cystine and cysteine. Journ. biol. Chemistry **122**, 11 (1938).

Tchakhotine, S. (vorgelegt von *Caullery, M.*): Ultramicropuncture ultraviolette, moyen nouveau d'étude de phénomènes colloïdaux dans la cellule vivante. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 133 (1938).

Toennies, G. (Lankenau Hosp. Research Inst., Philadelphia): Oxidation of cysteine in non-aqueous media. The „sulfenic acid" as the primary oxydation product. Journ. biol. Chemistry **122**, 27 (1938). Enthält geringfügige Modifikationen von bekannten Zentigrammethoden.

Venkata Giri, K. (Dept. of Biochemistry, Indian Inst. of Sci., Bangalore): A highly sensitive test for vitamin C. Mikrochemie **23**, 283 (1938).

Wasicky, R. (Wien, Pharmakognost. Inst. d. Univ.): Die biologische Rolle der Mikroelemente. Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 1 (1938). Übersicht.

Weil-Malherbe, H. (Cancer Research Lab., North of England Council of the British Empire Cancer Campaign, Royal Victoria Infirmary, Newcastle upon Tyne): Studies on brain metabolism. III. The anaerobic dismutation of α-keto-acids. Biochemical Journ. **31**, 2202 (1937).

Woidich, K. (Lebensm.-Versuchsanst. der Industrie, des Handels u. Gewerbes, Wien): Über die Bestimmung des Kreatinins mittels des lichtelektrischen Kolorimeters nach *Lange*. Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 12 (1938).

Woolley, D. W. und *Peterson, W. H.* (Depts. of Agric. Chem. a. Agric. Bacteriol., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): Some observations on the *Kapeller-Adler* method for the determination of histidine. The histidine content of yeast. Journ. biol. Chemistry **122**, 207 (1938).

Wührer, J. (Abt. Pharmakol. u. Physiol. d. Reichsgesundheitsamtes, Berlin): Über den normalen Arsengehalt des menschlichen Haares. Biochem. Ztschr. **294**, 401 (1937).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Dumazert, C. und *Donnat, S.*, Mlle. (Lab. de chim. méd. de la Fac. de Méd. et de Pharmac., Marseille): Microdosage du glucose dans le liquide céphalorachidien. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 948 (1937).

Dumazert, C. und *Marcelet, Y.* (Lab. de chim. biol. de la Fac. de Méd. et de Pharmac., Marseille): Sur le microdosage de l'azote urinaire par la méthode de *Kjeldahl* et sur le „reste azoté urinaire" de *W. Mestrezat* et *M. P. Janet*. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 945 (1937).

Glass, J. (II. med. Klinik an d. Univ. Joseph Piłsudski, Warschau): Eine einfache Methode zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyten in gelifiziertem Blutserum und ihre klinische Anwendung. Wien. klin. Wchschr. **51**, 206 (1938).

Gregersen, M. I. (Dept. of Physiol., Harvard Med. School, Boston, Mass.): An analysis of colorimetric methods in relation to plasma volume determinations. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 423 (1938).

Hartog, H. A. Ph. (Lab. de la Clinique Thérapeut. Médicale de la Fac. de Médecine, Paris ?): Sur le métabolisme du sodium dans les néphrites chroniques. Bull. Soc. chim. biol. **19**, 1398 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

Herzog, A. (I. med. Klinik d. Deutsch. Univ. Prag): Über einen einfachen Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs nach der Bromlaugenmethode für die ärztliche Praxis. Klin. Wochschr. **17**, 203 (1938).

Ingvarsson, G. (Med. Abt. des Malmöer Allg. Krankenhauses): Eine Methode zur direkten Bestimmung der von dem Eiweißpräzipitat fest adsorbierbaren Gallenfarbstoffe im Serum. Biochem. Ztschr. **294**, 407 (1937).

Kamlet, J. (Brooklyn, N. Y.): Analysis of renal calculi. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 321 (1937).

Klaas, Rosalind und *Sweany, H. C.* (Research Laboratories of the Municipal Tuberculosis Sanitarium, Chicago); *Mrgudich, J. N.* und *Clark, G. L.* (Dept. of Chemistry, Univ. of Illinois): Detection of crystalline silica in lung tissue by X-ray diffraction analysis. Science **86**, 544 (1937).

Mollestad, O. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Oslo): Eine Mikromethode zur Bestimmung des Äthergehaltes von Organen. Biochem. Ztschr. **294**, 307 (1937).

Paget, M. und *Pierrart, G.* (Lab. de chim. biol. de la Fac. libre de médecine et de pharmacie, Lille): Nouvelle méthode de détermination du rapport esters du cholestérol/cholestérol total dans le sérum ou le plasma sanguin. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 1206 (1937).

Pfeiffer, E. (Berlin W 35, Matthäi-Kirchplatz 8): Über die Beeinflussung des Kristallisationsbildes des Kupferchlorids durch tuberkulöses Material. Münch. med. Wchschr. **85**, 92 (1938).

Riebeling, C. (Serol. bakt.-chem. Lab. der Psychiat. u. Nervenklinik d. Hansischen Univ., Hamburg): Eine einfache Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure im Harn. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 41 (1938).

Scarborough, H. und *Stewart, C. P.* (Biochemical Lab., Royal Infirmary, Edinburgh): Observations on the excretion of ascorbic acid in urine. Biochemical Journ. **31**, 2232 (1937).

Scheer, K. (Städt. Kinder-Heim und -Krankenhaus, Frankfurt a. M.): Einfacher Nachweis der C-Vitamin-Ausscheidung im Harn mittels eines Reagenspapiers. Münch. med. Wchschr. **85**, 256 (1938).

Snell, Cornelia T. und *Kugelmass, N.* (New York): The determination of total fixed base in tissue. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 274 (1937). Halbmikromethode.

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Dangerfield, W. G., *Gaunt, W. E.* und *Wormall, A.* (Dept. of Physiol., Univ. of Leeds; Dept. of Biochem. a. Chem., Med. Coll. of St. Bartholomew's Hosp., London): Studies on Bayer 205 (Germanin) and antrypol. I. The determination of small amounts of Bayer 205 (and antrypol). II. The persistence of Bayer 205 in the blood stream after injection into animals. Biochemical Journ. **32**, 59 (1938).

[1] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Kaiser, F. J. (Utrecht, pharmakol. Lab. d. Rijks-Universiteit): Methode zur Bestimmung des Chiningehaltes im Blut. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 117 (1938).

Kofler, Adelheid (Pharmakognost. Inst. d. Univ. Innsbruck): Mikroskopische Untersuchung der Mutterkornalkaloide. Arch. der Pharmaz. **276**, 40 (1938).

Künkele, F. (Inst. f. gerichtl. Med., Univ. Bern): Über Thalliumvergiftungen. Chem.-Ztg. **62**, 49 (1938).

Mulli, K. und *Werner, H.* (Wiss. Lab. der Nordmark-Werke, Hamburg): Über eine physikalisch-chemische Methode zur Wertbestimmung von Insulinpräparaten. Dtsch. med. Wchschr. **63**, 1941 (1937).

Pesez, M. (keine Ortsangabe): Revue des réactions analytiques de l'ephédrine. Nouvelles méthodes d'identification de cet alcaloïde. Journ. de Pharmac. et de Chim. (8), **27**, 120 (1938). Übersicht. Enthält unter anderem Halbmikroverfahren.

Persson, W. M. (USSR-Inst. d. exp. Med., Leningrad): Die Einwirkung verschiedener Stoffe in kleinen Dosen auf das diastatische Ferment der Muskelgewebe. Arch. int. Pharmacodyn. Thér. **58**, 93 (1938).

Slotta, K. H. und *Szyszka, G.* (Chem. Abt. d. Instituto Butantan, São Paulo, Brasilien): Schlangengifte. I. Mitteilung: Bestimmung von Gift-, Koagulase- und Lecithinase-Wert und Beeinflussung der Gifte durch physikalische und chemische Mittel. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 258 (1938).

Stock, A. (Berlin-Dahlem): Endlich quecksilberfreie Herrenfilzhüte. Angew. Chem. **51**, 33 (1938).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie, Agrikulturchemie, Nahrungsmittelchemie.[1]

Damiens, A. (Paris 6e, Lab. de chim. minérale, 4 Avenue de l'Observatoire): Le brome chez les êtres vivants. Son cycle dans la nature. Chem. Weekbl. **35**, 23 (1938). Übersicht und Analysenmethoden.

Deleano, N. T. und *Dick, J.* (Lab. f. analyt. Chem., Univ. Bukarest): Beiträge zur Kenntnis des quantitativen Xanthophyllwechsels der Laubblätter während der Gesamtvegetation. Biochem. Ztschr. **295**, 58 (1937).

Deshusses, J. (Lab. cantonal, Genève): Application de l'analyse capillaire à la séparation des colorants autorisés par l'Ordonnance fédérale du 26 mai 1936. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **28**, 308 (1937).

Ghimicescu, Gh. (Lab. f. Hygiene, Oradea, Rumänien): Mikromethoden zur Analyse des Essigs. Mikrochemie **23**, 217 (1937).

Hansen, A. (*A. Jørgensens* gärungsphysiol. Lab., Kopenhagen): Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Trinkwasser. Ztschr. analyt. Chem. **111**, 184 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochemie; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

Hosenfeld, M. (München): Die Oligodynamie in Theorie und Praxis. I, II. Chem.-Ztg. **62**, 3, 20 (1938). Übersicht.

Kielland, J. (Porsgrunn, Norwegen): Colorimetrische Schnellbestimmung des Kaliums mit Hexanitro-diphenylamin (Dipikrylamin) sowie einige thermodynamische Angaben über das Amin und über dessen Kalisalz. Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 220 (1938). Endbestimmung mikrochemisch.

Kniphorst, L. C. E. und *Kruisheer, C. I.* (Lebensm.-Untersuchungsamt, Enschede, Holland): Die Bestimmung von 2,3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol und Diacetyl im Wein und anderen Gärungsprodukten. II. Anwendung des Verfahrens auf die Untersuchung einiger Weintypen. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 477 (1937). Halbmikro- bis Mikromethode.

Krenn, J. (Bundeslehr- u. Versuchsanst. f. Milchwirtschaft, Wolfpassing, N.-Ö.): Die Bestimmung von Kupfer in Milch und Milchprodukten. Mikrochemie **23**, 149 (1937).

Lohwag, K. (Lehrkanzel f. Botanik d. Hochschule für Bodenkultur, Wien): Polarisationsmikroskopische Untersuchung pilzbefallener Hölzer. Mikrochemie **23**, 198 (1937).

Olliver, Mamie (Research Laboratories, Chivers & Sons, Histon, Cambridge, Engl.): The ascorbic acid content of fruits and vegetables. Analyst **63**, 2 (1938).

Ostern, P., Baranowski, T. und *Terszakoweć, J.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Lwów [Lemberg]): Über die Phosphorylierung des Adenosins durch Hefe und die Bedeutung dieses Vorgangs für die alkoholische Gärung. Ztschr. physiol. Chem. **251**, 258 (1938). Gemessene Mengen im Halbmikrobereich.

Pfankuch, E. (Mikrobiol.-chem. Abt. d. Biol. Reichsanst., Berlin-Dahlem): Die photometrische Bestimmung von Solanin. Biochem. Ztschr. **295**, 44 (1937).

Radeff, T. (Klinik f. innere Krankheiten d. Haustiere der Veterinärmed. Fak., Sofia, Abt. f. Physiol. u. physiol. Chem.): Eine Methode zur Bestimmung des Vitamins C in der Milch. Milchwirtschaftl. Forschungen **19**, 187 (1937).

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR.): Mikroanalyse der Kohlehydrate in Pflanzenstoffen. Ztschr. analyt. Chem. **111**, 57 (1937).

Strohecker, R. und *Riffart, H.* (keine Ortsangabe): Die stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizon in Wässern und Lebensmitteln. Nachtrag. Ztschr. Unters. Lebensmittel **75**, 43 (1938).

Todd, A. R., Bergel, F. und *Work, Th. Sp.* (Biochemical Dept., Lister Inst., London): Studies on vitamin E. II. The isolation of β-tocopherol from wheat germ oil. Biochemical Journ. **31**, 2257 (1937). Ein Mikrokristallbild.

Wasicky, R. (Wien, Pharmakognost. Inst. d. Univ.): Die biologische Rolle der Mikroelemente. Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 1 (1938). Übersicht.

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Bertrand, G. (Paris): Recherches sur la présence et la répartition du bore dans les gisements de sels potassiques d'Alsace. Ann. Inst. Pasteur **60**, 215 (1938).

Breckpot, R. und *Sempels, G.* (Louvain): L'analyse spectrale du plomb. 1. Étude des principaux alliages binaires. Bull. Soc. chim. Belg. **46**, 619 (1938). Ausgehend von 150 g Probe.

Hohn, H. (Duisburger Kupferhütte): Polarographische Analysen. Chem.-Ztg. **62**, 77 (1938).

Hosenfeld, M. (München): Die Oligodynamie in Theorie und Praxis. I, II. Chem.-Ztg. **62**, 3, 20 (1938). Übersicht.

Rangaswami, M. und *Sen, H. K.* (Indian Lac Research Inst., Ranchi, Bihar, Indien): The determination of orpiment in shellac. Analyst **63**, 36 (1938). Halbmikromethode.

Rutherford, H. A., *Harris, M.* und *Smith, A. L.* (für die Amer. Assoc. of Textile Chemists and Colorists, Washington, D. C.): Estimation of amino nitrogen in insoluble proteins. Journ. Research Nat. Bur. Standards **19**, 467 (1937).

IX. Apparative Behelfe.[2]

Dippel, C. J. (keine Ortsangabe): Eine äußerst empfindliche Federwaage. Die chem. Fabrik **11**, 31 (1938); nach Philips' Techn. Rundschau **1**, 126 (1936).

Evelyn, K. A. und *Gibson, J. G.*, 2nd. (Dept. of Med., McGill Univ. Clinic, Royal Victoria Hosp., Montreal, Canada; Dept. of Med., Harvard Univ.; Medical Clinic of the P. B. Brigham Hosp., Boston): A new type of absorption cell for the photoelectric microcolorimeter. Journ. biol. Chemistry **122**, 391 (1938).

Fuhrmann, F. (Biochemisch-Technol. Inst. d. Techn. Hochschule, Graz): Einrichtung zur Trocknung kleiner Substanzmengen. Mikrochemie **23**, 167 (1937).

Gorbach, G. und *Kostič, M.* (Biochem. Inst. d. Techn. Hochschule Graz): Zur Verwendbarkeit des *Emich*schen Filtrierstäbchens für das „Zehntelmilligramm"- und „Gamma"-Verfahren. Mikrochemie **23**, 176 (1937).

Lebowich, J. (Saratoga Springs, N. Y.); *Lebowich, R. J.* und *Dinburg, M.* (Gloversville, N. Y.): A simple direct reading photoelectric colorimeter. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 284 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochemie; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. Chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

[2] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Levene, P. A. und *Kuna, M.* (Laboratories of the Rockefeller Inst. f. Med. Res., New York): The configurational relationship of 3-aminoheptane to that of norleucine. Journ. biol. Chemistry **122**, 291 (1938). Enthält die Beschreibung eines Mikrodestillierkolbens.

Lineweaver, H. (Biochemical Nitrogen Fixation Section, Fertilizer Research Div., Bureau of Chemistry a. Soils, U. S. Dept. of Agric., Washington, S. C.): The solubility and chemical and physical absorption of nitrogen gas in azotobacter cells. Journ. biol. Chemistry **122**, 549 (1938).

Löwe, F. (Jena): Die Optik des Chemie-Ingenieurs. I, II. Chem.-Ztg. **62**, 105, 128 (1938). Übersicht, die unter anderem Angaben aus dem Mikrobereich enthält.

Mika, J. (keine Ortsangabe): Eine mit Luftdruck betätigte Mikro-Nachfüllbürette. Mikrochemie **23**, 304 (1938).

Neues auf der Achema VIII. Die chem. Fabrik **11**, 74 (insb. 80, 82) (1938). Übersicht.

Snyder, J. C. (Surgical Laboratories of the Harvard Med. School at the Massachusetts General Hosp., Boston): A note on the *Haldane* apparatus for the analysis of gases containing ether vapor. Journ. biol. Chemistry **122**, 21 (1938).

Buchbesprechungen.[1]

Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. 267 S. Mit 38 Tabellen und 89 Abbildungen. Berlin: Verlag Chemie, 1937.

Das vorliegende Buch ist eine Sammlung von Aufsätzen, die in den Jahren 1935 bis 1937 in der Zeitschrift für angewandte Chemie erschienen sind und eine übersichtliche Darstellung über die Verwendung physikalischer Methoden bei chemischen Untersuchungen zum Gegenstand haben. Die Aufsätze beinhalten zum Teil bereits einigermaßen bekannte Arbeitsmethoden, wie Spektral- und Röntgenanalyse, Polarographie, Photometrie und Chromatographie, teils Verfahren, die erst in allerletzter Zeit den Chemikern zugänglich gemacht worden sind, wie die Verwendung von Ultrastrahlen oder die Messung dielektrischer Verluste. Von besonderem Wert sind die in den Aufsätzen enthaltenen Tabellen und Abbildungen, ferner der Umstand, daß jeweils auch genaue Hinweise auf Originalarbeiten enthalten sind, so daß der Leser nicht nur eine allgemeine und sehr instruktive Orientierung erhält, sondern auch jederzeit in die einschlägige Literatur mühelos Einsicht nehmen kann.

Die meisten der beschriebenen Arbeitsmethoden sind analytischer Natur und beanspruchen daher das besondere Interesse des Mikroanalytikers, denn es besteht kein Zweifel, daß gerade physikalische Methoden beim weiteren Ausbau und der Vereinfachung der Mikroanalyse eine große Rolle spielen werden. Das recht billige Buch wird daher zweifellos in Kreisen der Mikrochemiker großen Anklang finden, da es über den Stand moderner Methoden eine Übersicht verschafft und zahlreiche Anregungen bietet.

D. S.

W. *Machu*: **Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen.** XII, 408 S. Mit 46 Textabbildungen. Wien: Julius Springer, 1937. RM 39,—

Die aktiven Sauerstoffverbindungen, die durchwegs als Derivate des Wasserstoffsuperoxyds anzusehen sind, besitzen in Industrie, Technik und Haushalt eine überragende Bedeutung, besonders, seit durch den Ausbau elektrochemischer Darstellungsmethoden die industrielle Herstellung von Perverbindungen einen so großen Aufschwung erfahren hat. Für den Praktiker und für den Forscher ist es deshalb von größter Wichtigkeit, ein Werk zu besitzen, in dem er sich mühelos über die gesamte einschlägige, sehr umfangreiche Literatur informieren kann. Bisher war dies nicht leicht möglich, da die ausgezeichnete, aber nur die anorganischen Verbindungen berück-

[1] Da die „Mikrochimica Acta" vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt sind und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.

sichtigende Monographie von *Girsewald* (1914) veraltet ist und das moderne Buch von *A. Rieche* lediglich organische Perverbindungen berücksichtigt. Der Verfasser hat sich deshalb der Aufgabe unterzogen, das gesamte technische und wissenschaftliche Material über Perverbindungen zusammenzustellen und in übersichtlicher und kritischer Weise zur Darstellung zu bringen. Diese überaus mühevolle Arbeit verdient allen Dank und Anerkennung, zumal es dem Verfasser gelungen ist, in 27 Kapiteln eine ganz ausgezeichnete und erschöpfende Übersicht über alles zu bringen, was an Perverbindungen vom technischen und wissenschaftlichen Standpunkt aus von Bedeutung ist. Mit Rücksicht darauf, daß das Werk auch für den Wissenschafter von großer Bedeutung ist, möchte der Referent lediglich wünschen, daß in einer Neuauflage das Kapitel über die Beteiligung von Wasserstoffsuperoxyd an Katalysenreaktionen noch eine weitere Vertiefung und Erweiterung erfahren möge. In der vorliegenden Fassung ist beispielsweise auf die klassischen Arbeiten von *E. Abel* über die Reaktionsablenkung der Umsetzung Thiosulfat—Wasserstoffsuperoxyd durch Molybdän und Wolfram (wie durch Perverbindungen überhaupt) keine Rücksicht genommen worden. Dieser kleine Mangel kann aber den großen Wert des Buches keineswegs beeinträchtigen. Besonders hervorzuheben ist die sorgfältige Literaturschau, die 1230 Sachzitate umfaßt, ferner die überaus wertvolle Berücksichtigung der patentrechtlichen Seite der Perverbindungen. Auch die analytische Chemie des Wasserstoffsuperoxyds, die ja für alle Fragen der Herstellung und Anwendung von Perverbindungen von Bedeutung ist, findet eine erschöpfende Darstellung, einschließlich der mikrochemischen Methoden. Das Buch ist zweifellos ein überaus wertvoller Behelf für den Praktiker und Theoretiker und auch dem Mikrochemiker wird es gewiß sehr gute Dienste leisten. *D. S.*

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

The Microchemical Club.
(Great Britain.)

At the 5th Annual General Meeting of the Club, held on Saturday, March 12th 1938, in the lecture theatre of the Department of Anatomy, University College, London, the following were elected officers of the club: Hon. Treasurer, *L. H. N. Cooper,* Hon. Secretary, *J. R. O'Brien,* Hon. Librarian, *I. Hadfield* and *N. Heatley* and *C. H. Price,* members of committee.

At the 9th Ordinary meeting of the Club the following papers were read:

J. Matthews: "Recent Developments of microchemical technique in Austria". The *Nernst-Donau* torsion balance which will weigh objects up to 2 grms in 15 seconds with an accuracy of 2 γ was described. The *Donau* filtering technique with micro platinum *Neubauer* crucibles, the *Gorbach* micro-extraction apparatus may be used with the *Nernst-Donau* balance in quantitative work. A small scale model of the *Emich* filter-stick and micro-beaker suitable for working on the scale of tenths of a mgm was shown; this is used with the most sensitive model of the *Nernst-Donau* balance. *Fuchs*' new heating plate for melting point determinations with circular built in thermometer was described.

I. Hadfield: "Quantitative Microchemical Analysis of Ancient Bronzes". A brief account was given of the uses being made of microchemical methods in metallurgy, particularly with reference to the work on inclusions in metals and corrosion. The micro quantitative analysis of an ancient bronze was described in detail. The methods of separating and determining the constituents followed very closely those used in macro-analysis. Slides were shown of a bell-jar method of filtering with a filter-stick and of a modified *Benedetti-Pichler* drying oven.

P. M. Sanderson: "A micro-method for the determination of Alkali metals in Siliceous minerals". The standard *Lawrence Smith* and *Berzelius* macro-methods for estimating the alkali metals were found to give variable and unreliable results when translated to the micro-scale. In the *Berzelius* method error was attributed to the numerous precipitations necessary for the removal of all the interfering heavy metals. By the simple procedure of igniting the sulphated residue prior to extraction with water, all precipitations are eliminated, the interfering metals having been converted into their water insoluble oxides, so that the alkali metals may be directly but separately determined in aliquot parts of the extract. The sodium is estimated in one portion by the addition of zinc uranyl acetate reagent and the potassium content of the other portion by the well known platinic chloride method after conversion to chloride. The method was tested on a variety of minerals and found to be very reliable and of a precision such

that it may usefully be applied in many cases where the quantity of material available is limited and a moderately accurate estimation of the alkali content will suffice.

Demonstrations presented were:

E. J. King and *W. Roman*: "Perchloric acid as a Catalyst in Kjeldahl-digestions", *E. J. King* and *C. W. Small*: "Photoelectric phosphatase estimation with p-nitrophenyl phosphate" and *E. J. King* and *W. Weedon*: „Improved filter-stick for silica determination".

Österreichische Mikrochemische Gesellschaft.

Präsident: Prof. Dr. *R. Wasicky*. Sekretär: Dr. *F. Hecht*.

Anschrift: Wien IX, Währingerstraße 25.

Wissenschaftliche Hilfseinrichtungen der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft.

Die Gesellschaft ist bestrebt, mikrochemische Arbeiten durch verschiedene organisatorische Hilfsmaßnahmen zu erleichtern und zu unterstützen. Folgende Einrichtungen sind dazu bestimmt, diesem Zweck zu dienen:

Sammelstelle für Arbeiten mikrochemischen Inhaltes: Es sind vorbereitende Schritte zur Begründung einer Sammelstelle für Arbeiten mikrochemischen Inhaltes unternommen worden. Schon jetzt können auf Wunsch für Mitglieder der Gesellschaft Photokopien (33 × 22 cm) von einschlägigen Arbeiten zum Preise von RM —,70 pro Blatt hergestellt werden; ferner können auf Wunsch zu tunlichst niedrigem Preise Literaturverzeichnisse (gegebenenfalls auch Auszüge) über Arbeiten angefertigt werden, die Spezialfragen der Mikrochemie betreffen. Bei Erteilung diesbezüglicher Aufträge genügt zunächst die Angabe des zu bearbeitenden Gebietes, z. B.: Bleibestimmung in biologischem Material. Die Feststellung der Art und des Umfanges der Berichtstätigkeit erfolgt sodann auf brieflichem Wege.

Zur Ausgestaltung des Archivs wird um Überlassung von Sonderabdrucken von Arbeiten auf mikrochemischem Gebiet ersucht.

Auskünfte: Das Sekretariat der Gesellschaft erteilt kostenlos Auskünfte über die *Ausbildungsmöglichkeiten* auf allen Gebieten der Mikrochemie in den verschiedenen Ländern und macht zuständige *Fachleute* für die mikrochemische Bearbeitung bestimmter wissenschaftlicher und technischer Probleme namhaft.

Die Korrespondenz kann in deutscher, englischer oder französischer Sprache geführt werden.

Zuschriften an: Sekretariat der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft, Wien IX, Währingerstraße 25.

Der Preis für Photokopien beträgt pro Blatt RM —.65, nicht wie auf S. 184 17. Zeile von unten angegeben, RM —.70.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien.

Halogen-Mikrobestimmung in organischen Substanzen mit Hilfe von Filterbechern.

Von

E. Abrahamczik und **F. Blümel.**

(Eingegangen am 18. Februar 1938.)

Bei der gravimetrischen Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen steht heute ausschließlich das Filterröhrchen nach *F. Pregl*[1] in Verwendung. Von seiner ursprünglichen Form mit der kapillaren Verengung des Saugröhrchens ist *Pregl* zwar noch abgekommen und zu Röhrchen mit einem Glasfrittenfilter übergegangen. Dieses entsprach aber nicht den Anforderungen und wurde deshalb mit einer Lage Goochtiegelasbest versehen. Die Asbesteinlage bedingt aber geringere Gewichtskonstanz und kann durch Lockerung von der Sinterplattenunterlage auch zu Verlusten von Halogensilber Anlaß geben. Seit *Pregl*s Tod ist nun die Technik der Filterplattenherstellung erheblich fortgeschritten. Man stellt nun Glasfrittenplatten in allen Abstufungen von Porengröße und Filtrationsgeschwindigkeit her, die bereits zu den verschiedensten mikrochemischen Geräten verwendet werden.

In der anorganischen Mikroanalyse hat sich in den letzten Jahren, insbesondere durch die Arbeiten *F. Hechts*[2], die Verwendung der Filterbecher nach *F. Emich* und *E. Schwarz-Bergkampf*[3] eingebürgert. Diese stellen ein ideales mikrochemisches Gerät dar, in dem Auffanggefäß, Fällungsgefäß und Filter vereinigt sind, wodurch mit Verlusten, Verunreinigung und Volumsvermehrung verbundenes Überleeren vermieden wird. Es wurde nun versucht, diese Filterbecher für die Halogenbestimmung in der Elementaranalyse zu verwenden.

Das *Prinzip* der angewendeten Methodik ist: Aufschluß im Bombenrohr nach *Carius*, Übersaugen des Inhalts in einen gewogenen Filterbecher, Erwärmen auf dem Wasserbad, Filtrieren, Trocknen, Wägen.

[1] *F. Pregl* (*H. Roth*): Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935. S. 117.

[2] Vgl. *F. Hecht*: Mikrochim. Acta **1**, 284 (1937); **2**, 120 (1937); Österr. Chemiker-Ztg., **40**, 243 (1937).

[3] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. **69**, 336 (1926).

Die *Reagenzien* sind die bisher verwendeten (vgl. *F. Pregl* [*H. Roth*], l. c.; *A. Friedrich*[1]).

Die *Geräte.* Zur Verwendung gelangen die normalen Mikrobombenrohre. Aus diesen wird der Inhalt durch einen Heber abgesaugt. Dieser besteht aus einem aufsteigenden Teil, der etwa 2 cm länger ist als ein erstmalig verwendetes Bombenrohr, und einem schräg absteigenden Teil von etwa 4 cm Länge. Ein Mittelteil wie bei den bisher gebrauchten Hebern ist überflüssig, da das Bombenrohr und der Filterbecher genügend nahe aneinander gerückt werden können. Der aufsteigende Heberteil besteht aus einem dickwandigen Glasrohr von 2 mm lichter Weite und ist am unteren Ende derart rund geschmolzen, daß er sich gleichmäßig an die Krümmung des Bombenrohrbodens anschmiegt. Das erleichtert das Zerquetschen gröberer Niederschlagsteilchen. An dem oberen Ende setzt unter einem Winkel von 30° der absteigende Teil an. Ein 3 cm langer Teil hiervon ist im Querschnitt gleich dem aufsteigenden Teil, der äußere Durchmesser ist gleich jenem des Einfüllstutzens des Filterbechers; der letzte Zentimeter des Heberrohres ist zwar innen gleich weit, paßt aber in den Füllstutzen. Die Filterbecher stammen von den Jenaer Glaswerken Schott u. Gen. Sie besitzen eine dünne Glasfrittenplatte G 4 oder G 4 s. Letzteren wird der Vorzug gegeben, da Filter G 4 einer sorgfältigeren Vorbehandlung bedürfen. Der Füllstutzen der von der Fabrik gelieferten Filterbecher besitzt einen umgebogenen Rand, der für unsere Bestimmungen hinderlich war und entfernt wurde. Wie *F. Hecht* feststellte,[2] läßt sich die innere Wand der Füllstutzen durch Abwischen nur unvollkommen reinigen, insbesondere sind von eingesetzten Stopfen herrührende Beläge schwer zu entfernen. Von uns wurde daher auf einen Stopfen verzichtet und der Heber durch einen übergezogenen Gummischlauch gehalten. In letzter Zeit wurde von *F. Hecht* und *M. v. Mack*[3] ein Filterbecher mit Glasschliffen beschrieben, der Erhitzen auf höhere Temperaturen (Antimonbestimmung) gestattet. Für unsere Zwecke fanden wir aber mit der oben beschriebenen Änderung das Auslangen. Vom Saugansatz des Filterbechers führt ein Schlauch zu einer Saugflasche. Diese besitzt einen doppelt durchbohrten Stopfen; die eine Bohrung trägt einen Blasenzähler, die andere einen Hahn mit weiter Bohrung und Rillen zum Feineinstellen. Für das Trockensaugen des Niederschlags wird ein einfaches Staubfilter verwendet, bestehend aus einem Glasröhrchen vom

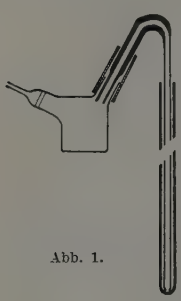

Abb. 1.

[1] *A. Friedrich*: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien und Leipzig 1933.

[2] *F. Hecht*: Mikrochim. Acta 1, 284 (1937).

[3] *F. Hecht* und *M. v. Mack*: Mikrochim. Acta 2, 218 (1937).

Durchmesser des Füllstutzens mit übergestülptem Filtrierpapier, das durch einen Gummiring gehalten wird. Getrocknet wird in einem Trockenschrank oder in einer besonderen Trockenvorrichtung nach *F. Hecht, W. Reich-Rohrwig* und *H. Brantner*[1] (vgl. S. 185, Fußnote 2). Die Reagenzien werden in Pipettenkappenflaschen, die Spüllösungen in Kappenspritzflaschen aufbewahrt.[2]

Vorbereitung. Vor Inbetriebnahme eines Filterbechers wird dieser gründlich mit warmer Chromschwefelsäure und reichlich mit Leitungs-, schließlich destilliertem Wasser behandelt. Dann füllt man ihn zu zwei Drittel mit salpetersäurehaltigem Wasser und beschickt ihn mit je einem Tropfen Silbernitratlösung und stark verdünnter Salzsäure. Die Lösung soll opaleszierend werden, ohne daß ein Niederschlag ausfällt. Man filtriert dann die Lösung ab und wiederholt die Operation, bis die Sinterplatte genügend imprägniert ist und das Filtrat klar abläuft. Selten wird man mehr als eine zweite Füllung brauchen.

Man spült dreimal mit je 1 ccm salpetersäurehaltigem Wasser und ebensooft mit Äthyl- oder Methylalkohol nach, wischt den Becher mit einem Tuch gründlich ab, zieht ein 1 cm langes Stück Schlauch über den Füllstutzen, setzt das Staubfilter ein, bringt ihn in die auf 120° geheizte Trockenvorrichtung und schaltet den Absaugschlauch an. Sodann dreht man bei offenem Regulierhahn die Wasserstrahlpumpe voll auf und drosselt den Regulierhahn derart, daß ein langsamer Luftstrom (5 Blasen/Sek.) durch den Becher gesaugt wird. Nach 10 Minuten ist der Filterbecher trocken. Man schaltet ab, reinigt den Becher mit einem Rehlederläppchen und bringt ihn zur Waage. Nach 5 Minuten wird er ins Waagengehäuse gestellt und nach weiteren 10 Minuten gegen einen zweiten Filterbecher als Gegengewicht (*F. Hecht,* vgl. S. 185, Fußnote 2) gewogen.

Ausführung der Bestimmung. Die Substanz wird mit dem *Lieb-Krainick*schen Wägeröhrchen[3] in das mit Chromschwefelsäure gereinigte, trockene Mikrobombenrohr eingewogen. Einwaage in beiderseitig offene Kapillare ist unvorteilhaft, da diese nicht leicht aus dem Bombenrohr zu entfernen ist. Wie üblich, wird mit Silbernitrat und höchstens 0,5 ccm Salpetersäure versetzt, abgeschmolzen und im Bombenofen aufgeschlossen. Beim Öffnen der Bombe wird sorgfältigst Verunreinigung durch Glassplitter vermieden, nach dem Erweichen der Bombenmündung erkalten gelassen, mit etwa 2 ccm H_2O verdünnt, durch Drehen in schräger Lage gemischt, das Heberrohr eingeführt und in ein Stativ gespannt. Das obere Ende des Heberrohres ragt in den gewogenen Filterbecher und ist durch

[1] *F. Hecht, W. Reich-Rohrwig* und *H. Brantner*: Ztschr. analyt. Chem. **95**, 160 (1933).

[2] *E. Abrahamczik*: Mikrochimica Acta (im Druck).

[3] *H. Lieb* und *H. G. Krainick*: Mikrochemie **9**, 381 (1931).

ein Schlauchstück mit diesem verbunden. Der Becher ist durch eine Unterlage gestützt. Vom Saugstutzen des Bechers führt ein Vakuumschlauch zu der Saugflasche. Nach Aufdrehen der Saugpumpe bei geöffnetem Regulierhahn zerdrückt man mit dem unteren Ende des Hebers die groben Teilchen des Halogensilbers im Bombenrohr und drosselt dann den Hahn. In raschem Strom wird der Inhalt des Bombenrohres in den Becher gesaugt und das Rohr mehrmals mit je $^1/_2$ ccm salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Ein Benetzen der Filterplatte soll dabei vermieden werden, da sonst die Sauggeschwindigkeit erheblich herabgesetzt wird. Zuletzt wäscht man mit etwas Alkohol nach, schiebt den Verbindungsschlauch am Heber hoch und spült dessen Ende und den Füllstutzen des Bechers noch mit etwas Alkohol ab. Das Endvolumen soll etwa 6 ccm betragen. Sodann bringt man den Filterbecher für etwa 10 Minuten auf ein Wasserbad (unter Verwendung eines Wasserbadaufsatzes oder des Wasserbades nach *W. Reich-Rohrwig*[1]). Zum Absaugen schiebt man über den Saugstutzen ein Stück Schlauch und setzt den Filterbecher auf eine Saugflasche, die wie bisher adjustiert ist, schließt den Regulierhahn vollständig oder fast vollständig und saugt den Becherinhalt ab, wobei man darauf achtet, daß das Filtrat klar abläuft. Zuletzt spült man mehrmals mit je 0,5 bis 1 ccm Alkohol nach und behandelt weiter, wie bei der Vorbereitung des Filterbechers angegeben.

Bei Anwendung der Filterbecher entfällt das bisher nötig gewesene weite Reagensglas als Fällungsgefäß. Seine große Oberfläche kann zu Verlusten Anlaß geben. Die allein von der Lösung berührte Fläche beträgt nämlich etwa 30 qcm; der leicht emporkriechende Halogensilberniederschlag macht aber beim Auswaschen das Benetzen einer wesentlich größeren Fläche nötig. Auch das Überleeren vom Bombenrohr in dieses Gefäß entfällt, überdies wird die Dauer der Bestimmungen verkürzt. Die Gewichtskonstanz der Filterbecher ist wesentlich besser als die der Asbestfilterröhrchen. Sie beträgt etwa 4γ. Der Filterbecher wird so oft benutzt, bis die Filtrationsgeschwindigkeit zu sehr abgenommen hat. Er wird dann mit Kaliumcyanidlösung gereinigt und, wie früher beschrieben, für den Neugebrauch vorbereitet.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben, die *Pregl*schen Asbestfilterröhrchen für die Halogenbestimmung durch Jenaer Filterbecher nach *Emich* und *Schwarz-Bergkampf* zu ersetzen. Dadurch werden einige Fehlerquellen vermieden und überdies die Dauer der Bestimmung abgekürzt.

Summary.

A new method for the determination of halogen in micro-elementaranalysis is described. *Pregl's* asbestos-filled filter-tubes are substituted by

[1] *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochemie **12**, 189 (1933).

Jena micro filter-beakers following *Emich* and *Schwarz-Bergkampf*. Thus, several sources of error are avoided and the determination is shortened.

Résumé.

Le tube-filtre a l'amiante suivant *Pregl* pour la filtration des résidus halogeniques est remplacé par le micro bécher-filtre selon *Emich* et *Schwarz-Bergkampf*. Ainsi on évite quelques sources d'erreurs et de plus on raccourcit la durée de la détermination.

Zur analytischen Verwendung des Kakothelins.

Von

L. Rosenthaler, Bern.

(Eingegangen am 9. März 1938.)

Obgleich schon längst bekannt ist, daß die ursprünglich zum Nachweis des Brucins benutzte Überführung des Brucinderivats Kakothelin in einen in Wasser mit Lilafarbe löslichen Stoff nichts anderes als eine Reduktionsreaktion ist, so wurde doch die Reaktion zum Nachweis des Zinns angewendet. Dies ist aber nicht mehr ohne weiteres möglich, seit *G. Beck*[1] gezeigt hat, daß diese Farbenreaktion des Kakothelins außer durch Zinn(II)-salze noch durch Titan(III)-, Uran(III)- und Rhenium(III)-salze, ferner durch niedere Molybdän- und Wolframoxyde sowie durch Niob(III)-chlorid herbeigeführt wird. Insbesondere wird der eindeutige Nachweis des Zinns mit Hilfe der Kakothelinreaktion dadurch erschwert, daß Molybdän und Rhenium ebenfalls in demjenigen Anteil des Schwefelwasserstoffniederschlags zu finden sind, der in Schwefelammonium löslich ist.

Darüber hinaus wurde beobachtet, daß man die erwähnte Farbenreaktion auch erhält, wenn man die Säuren des Arsens, Antimons und Tellurs bei Gegenwart von Kakothelin mit Zink und Salzsäure behandelt. Mit seleniger Säure wurde nicht dasselbe beobachtet. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß sich in der Flüssigkeit elementares Selen ausscheidet. Außerdem wurde festgestellt, daß Selenwasserstoff, Kupfer(I)-chlorid bei Zimmertemperatur, Quecksilber(I)-chlorid (in Gegenwart von Salzsäure) beim Kochen Kakothelin reduzieren. Dasselbe gilt offenbar für fein verteiltes Quecksilber. Reduziert man nämlich Kaliumquecksilberjodid in alkalischer Lösung mit Formaldehyd und säuert dann mit Salzsäure an, so gibt die Flüssigkeit die Farbenreaktion mit Kakothelin, während Formaldehyd selbst die Reaktion nicht zeigt. Dazu kommt, daß, wie von *F. Feigl*[2] festgestellt wurde, Eisen(II)-sulfat bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Fluorid das Kakothelin ebenfalls reduziert und daß — nach eigener Beobachtung — Kaliumkobalt(II)-cyanid sich ebenfalls so verhält. Die auf die beschriebene Weise herbeigeführte Reaktion von Arsen und Antimon erreicht das mikrochemische Gebiet, da die Reaktion

[1] *G. Beck*: Mikrochimica Acta **2**, 287 (1937).

[2] Privatmitteilung an den Verfasser.

noch bei Verwendung von je 5 ccm einer Lösung von arseniger Säure und Brechweinstein der Konzentration 1 : 1000000 wahrzunehmen war. Tellurige Säure reagierte noch in einer Lösung 1 : 100000.

Erwähnenswert ist ferner, daß die Reaktion auch mit organischen Arsenverbindungen (Arsanilsäure, Arsacetin, Acetamino-p-oxyphenylarsinsäure, Arsylennatrium, Kakodylsäure) eintrat.[1]

Als organische Antimonverbindung wurde noch Stibenyl mit bejahendem Ergebnis geprüft.

Da das Kakothelin, wie schon lange bekannt, auch durch Schwefelwasserstoff reduziert wird, so war zu erwarten, daß auch eine Anzahl organischer Schwefelverbindungen bei Einwirkung von Zink und Salzsäure dieselbe Farbenreaktion mit Kakothelin geben. Dies traf auch zu für Schwefelkohlenstoff, Allylsenföl, Thiosinamin, Thioharnstoff, Saccharin, Aneurin, Cystin, Eiweiß, Pepton. Mit aromatischen Sulfosäuren (Sulfanilsäure, Sulfosalicylsäure, p-Phenolsulfosäure, Thiokol) gelang die Reaktion nicht, ebensowenig mit Sulfonal.

Aus dem oben Mitgeteilten und dem bereits Bekannten ergibt sich, daß sich die Stoffe, mit denen sich die Kakothelinreaktion anstellen läßt, in verschiedene Gruppen teilen lassen. Das eine Extrem wird durch diejenigen Stoffe dargestellt, die Kakothelin ohne weiteres reduzieren. Dazu gehören von anorganischen Stoffen u. a. Sn^{++}, Fe^{++} (unter den von *F. Feigl* festgestellten Bedingungen), Schwefel- und Selenwasserstoff, von organischen Stoffen u. a. Phenylhydrazin, Cystein, Glutathion und Ascorbinsäure. Das andere Extrem wird durch diejenigen Arsen-, Antimon- und Tellurverbindungen gebildet, mit denen die Reaktion nur unter dem Einfluß des naszierenden Wasserstoffs eintritt. Auf derartige Verschiedenheiten lassen sich immerhin einige analytische Anwendungen begründen. Dazu gehört auch die Unterscheidung verschiedener Bindungsformen des Schwefels in organischen Stoffen.

Eine Unterscheidung von Zinn und Molybdän läßt sich, wenn nur diese beiden Stoffe in Frage kommen, folgendermaßen durchführen. Man reduziert mit Zink und Salzsäure und teilt die Flüssigkeit nach völliger Auflösung des Zinks in zwei Teile. Die eine Hälfte wird mit Quecksilberchlorid und Kakothelin, die andere nur mit Kakothelin versetzt. Eine Lilafärbung in letzterer weist auf die Gegenwart eines der beiden Stoffe hin. Tritt dann die Lilafärbung in der mit Quecksilberchlorid versetzten Hälfte nicht ein, so handelt es sich um Zinn,[2] andernfalls um Molybdän.

[1] Neo-Salvarsan reduziert Kakothelin unmittelbar (also ohne Anwendung von Zink und Salzsäure).

[2] Die bei Gegenwart von Zinn eintretende Bildung von Quecksilber(I)-chlorid läßt sich bei den hier in Betracht kommenden geringen Mengen nicht nachweisen.

Über die Unterscheidung der Ascorbinsäure von Cystein und Glutathion wurde an anderer Stelle berichtet.[1]

Zusammenfassung.

Es werden einige neue Beobachtungen über die Kakothelinreaktion mitgeteilt und Angaben über deren analytische Verwendung gemacht.

Summary.

Some new observations regarding the cacotheline reaction are published and an account is given of the analytical usefulness of that reaction.

Résumé.

L'auteur décrit plusieurs nouvelles observations, concernant la réaction de la cacothéline, ainsi que leur application analytique.

[1] *L. Rosenthaler*: Ztschr. f. Vitaminforschg. **7**, 126 (1938).